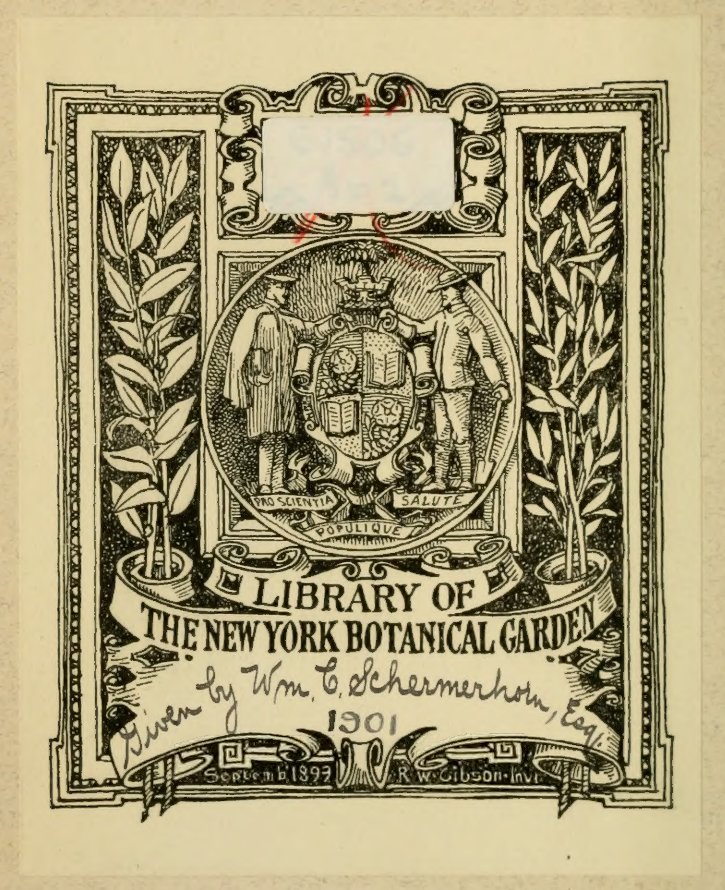
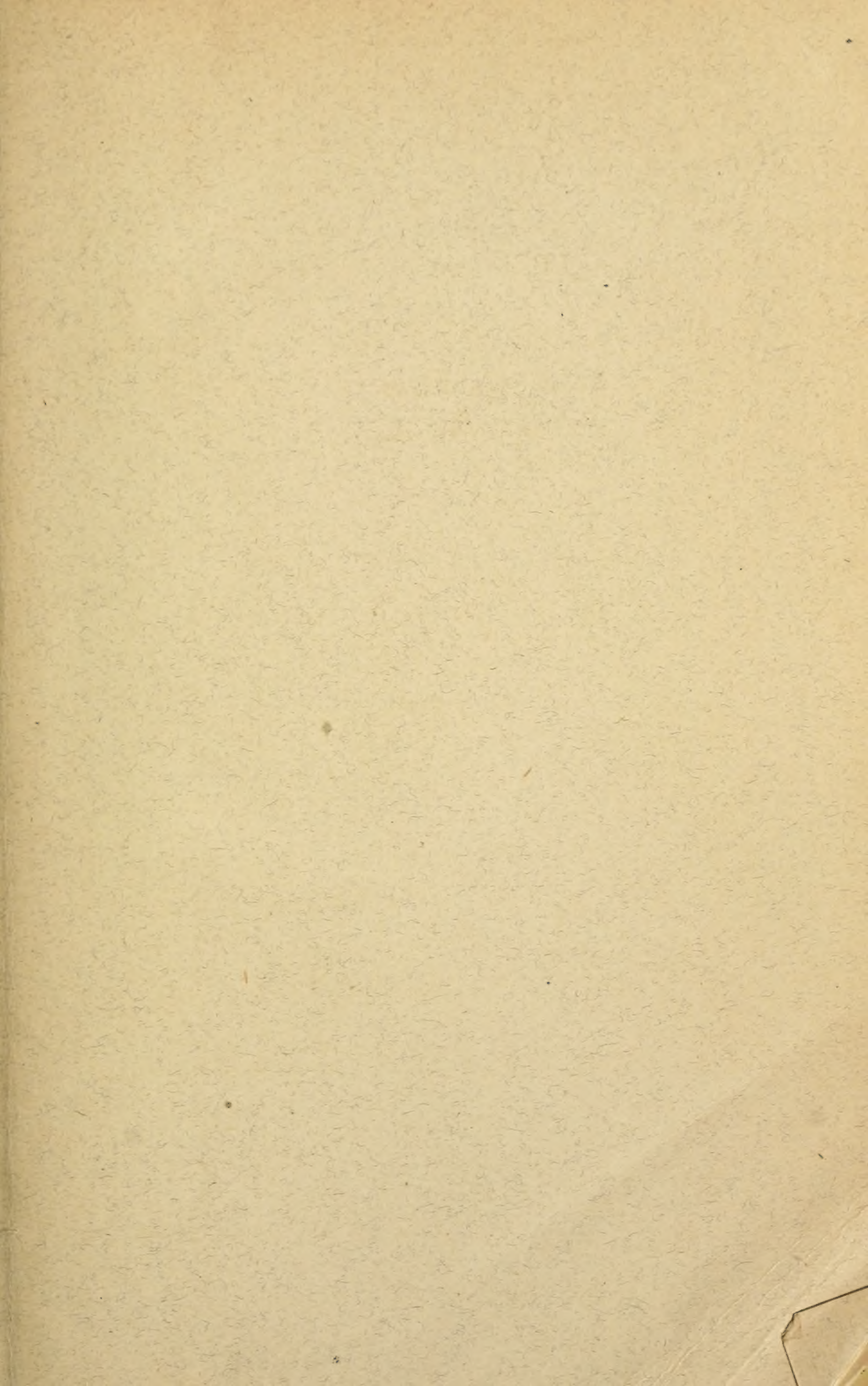
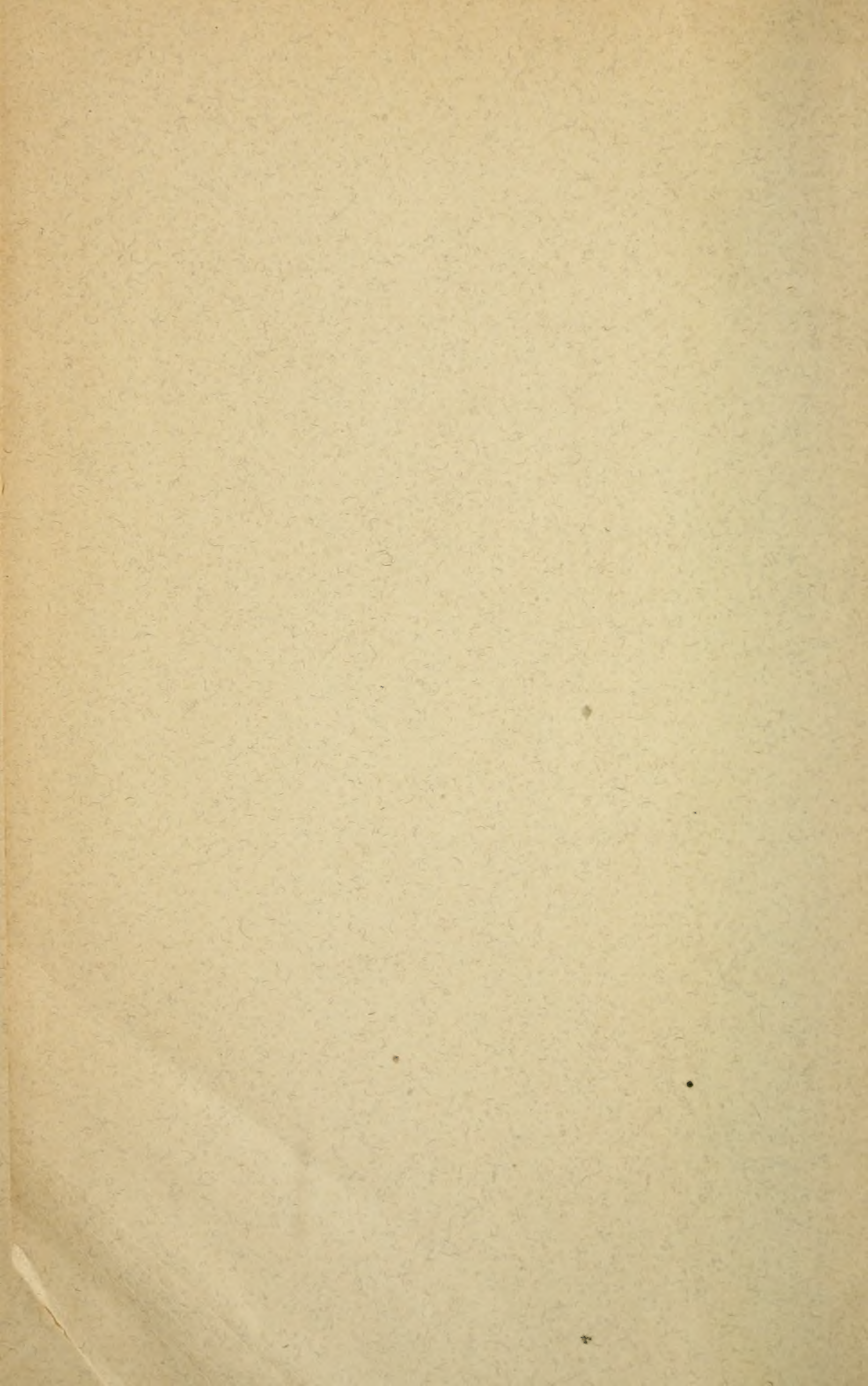



PRO SCIENTIA
SALUTE
POPULIQUE
LIBRARY OF
THE NEW YORK BOTANICAL GARDEN
Given by Wm. C. Schermerhorn, Esq.
1901
Septemb 1897
R. W. Gibson. Inv.









ARCHIV

DER

PHARMACIE.

Zeitschrift

des

Deutschen Apotheker-Vereins.

Herausgegeben vom Vorstande unter Redaction

von

E. Reichardt.

X. Jahrgang.

Im Selbstverlage des Vereins.
In Commission der Buchhandlung des Waisenhauses in Halle a/S.
1883.

ARCHIV

DER

PHARMACIE.

CCXXI. Band.

Dritte Reihe, XXI. Band.

Herausgegeben

vom

Vorstande des deutschen Apothekervereins unter Redaction

von

E. Reichardt.

---

62. Jahrgang.

Im Selbstverlage des Vereins.

In Commission der Buchhandlung des Waisenhauses in Halle a/S.

1883.

ARCHIV

DER

PHARMACIE.

Zeitschrift

des

Deutschen Apotheker-Vereins.

10. Jahrgang.

Bd. 221, Hft. 1.

(Dritte Reihe. Bd. 21. Hft. 1.)

Herausgegeben vom Vereins-Vorstande unter Redaction

von

E. Reichardt.

Januar.

Mit Beiblatt No. 1,

enthaltend die Bekanntmachungen des Vorstandes und amtliche Verordnungen.

Im Selbstverlage des Vereins.

In Commission der Buchhandlung des Waisenhauses in Halle a/S.

1883.

Nachricl

Es wird gebeten, alle Beiträge für das Archiv an den Redacteur desselben. Hrn. Professor Dr. E. Reichardt in Jena, alle die Verwaltung des Archivs und die Mitgliederliste betreffenden Nachrichten an die „Archiv-Verwaltung" z. Z. Hrn. Med. Ass. Pusch in Dessau einzusenden.

Inhalt.

A. Originalmittheilungen.

B. Monatsbericht.

ARCHIV DER PHARMACIE.

21. Band, 1. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Ueber Andromedotoxin, den giftigen Bestandtheil der Andromeda Japonica Thunberg.

Von Prof. P. C. Plugge.

(Untersuchungen aus dem pharmaceut.-toxicologischen Laboratorium der Universität Gröningen.)

Die Andromeda Japonica Thunberg ist eine immergrüne Staude aus der Familie der Ericaceae, die in Japan allgemein auf Bergen vorkommt und auch ziemlich vielfältig in Garten als Ziergewächs gezogen wird.

Den Japanesen ist diese Pflanze schon längst als giftig bekannt; dennoch ist es mir, auf meine Bitte um nähere Auskunft in dieser Richtung, nicht gelungen, etwas zu erfahren, das besonders hervorgehoben zu werden verdiente. Die japanesischerseits mir gegebene Auskunft geht darauf hinaus, dass die Pflanze giftig ist für Menschen, Insecten, Kühe und namentlich für Pferde (daher denn auch, dass die Pflanze in Japan, ausser mit dem üblichern Namen Asebo, auch mit dem Namen Basuiboku (von Ba = Pferd, sui = betäubend und boku = Baum) bezeichnet wird.[1]

1) Die erwähnten Nachrichten, welche ich hier übersetzt folgen lasse, lauteten also: „Die Pflanze kommt als eine wild wachsende allgemein auf Bergen vor und wird auch in Gärten cultivirt. Die Höhe der Pflanze wechselt von 4 bis 10 Fuss; ihre Blätter sind immergrün. Bei dem Volke gilt die Pflanze allgemein als giftig. Es ist mir nicht bekannt, ob sie als Arznei (as a poisonous medicine) angewandt wird, doch sind Fälle bekannt, dass Kinder, welche irrthümlich von der Pflanze gegessen hatten, dadurch vergiftet worden sind.

Pferde und Kühe, welche von den Blättern gefressen hatten, scheinen betäubt und sterben, daher wird die Pflanze genannt: Basuiboku: a plant intoxicating horses. Ein Absud der Blätter wird auch vom Volke angewandt zur Vertilgung der Insecten."

Schon während meines Aufenthaltes in Japan (1876—1878) habe ich mich, auf die Bitte des Herrn Sensai Nagayo, des Chefs vom Sanitäts-Bureau in Tokio, mit der Untersuchung der Blätter beschäftigt und dabei die erhebliche Giftigkeit des wässerigen Auszuges durch Versuche auf Frösche und Kaninchen constatirt.

Indem meine damaligen vielfachen Beschäftigungen mich an der Beendigung dieser Untersuchung verhinderten, nahm ich bei meiner Abreise aus Japan (1878) eine Kiste mit getrockneten Pflanzen mit.

Mit der Untersuchung derselben habe ich mich seit dem Sept. 1881 abwechselnd beschäftigt: die Resultate jener Untersuchungen lasse ich hier folgen.

Um zunächst Anweisungen über die beste Abscheidungsmethode des giftigen Bestandtheils zu erhalten, wurden folgende vorläufige Experimente angestellt.

I. Aus 50 g. Holz und Blättern (etwa gleichen Quantitäten) der Andromeda Japonica wurde durch zweimaliges Ausziehen mit heissem Wasser ein Auszug bereitet, der nach Filtrirung verdunstet wurde zu einem Volum von 10 C. C. Jedes C. C. dieser Flüssigkeit entsprach also 5 g. Holz und Blättern.

Dieser rothbraune, sauer reagirende Auszug stellte sich bei Versuchen auf Thiere als sehr giftig heraus. 0,1 C. C. bei Fröschen (sowohl Rana esculenta wie Rana temporaria) subcutan injicirt, verursachte sehr charakteristische Vergiftungserscheinungen mit tödtlichem Ausgang. Durch 0,8 C. C. wurde eine Taube in 30 Minuten, durch die nämliche Quantität (0,8 C. C.) ein Kaninchen in 43 Minuten getödtet. Durch diese Versuche war also dargethan, dass der giftige Bestandtheil durch Wasser ausgezogen werden kann.

II. 6,5 C. C. des wässerigen Auszuges I, wurden vollständig präcipitirt mit einer Auflösung von neutralem Bleiacetat, das Präcipitat abfiltrirt, gut abgewaschen und danach aus Filtrat und Waschwasser das überflüssige Pb durch H^2S entfernt. Die bleifreie Flüssigkeit wurde vorsichtig verdunstet, bis das Volumen wieder 6,5 C. C. betrug. Mit dieser gereinigten Flüssigkeit, die nur hellgelb gefärbt war, wurden jetzt toxicologische Versuche angestellt.

Sie erwies sich noch als sehr giftig und aus den Thatsachen, dass eine Taube durch eine Dosis Gift von 0,8 C. C. in 40 Minuten unter vollkommen gleichen Vergiftungserscheinungen starb, darf wohl gefolgert werden, dass die Reinigung mit neutralem Bleiacetat ohne

zu befürchtenden Verlust der giftigen Substanz angewandt werden kann.

Ein anderer Theil dieser gereinigten Flüssigkeit wurde dazu verwendet, zu constatiren, dass die Auflösung keine Alkaloïde enthielt. Durch Jod-Jodkalium, Jodwismuth-Jodkalium, Jodquecksilberjodkalium, Gerbsäure u. a. allgemeine Alkaloïd-Reagentien wurde nicht die geringste Trübung oder Fällung verursacht.

III. Um einigermaassen annähernd den Giftigkeitsgrad des wässrigen Auszuges der Blätter (ohne Holz) zu bestimmen, wurden auf die sub I. erwähnte Weise aus 125 g. Blättern 15 C.C. Infus bereitet. 0,1 C.C. dieser Flüssigkeit (= 0,833 g. Blätter) tödtete ein Kaninchen von einem körperlichen Gewicht von 725 g. in 1 Stunde 17 Minuten.

Diese Flüssigkeit wurde weiter dazu benutzt, zu untersuchen, ob auch basisches Bleiacetat zur Reinigung der Flüssigkeit verwendet werden könnte, resp. zu untersuchen, ob der giftige Stoff, der nach II. nicht präcipitirt wurde durch neutrales Bleiacetat, sich auf die nämliche Weise verhält gegenüber dem basischen Acetat.

Dazu wurden 13 C.C. des Infuses nach vorheriger Verdünnung mit Wasser vollständig präcipitirt mit einer Auflösung von basischem Bleiacetat. Das sehr voluminöse Präcipitat wurde so gut wie möglich abgewaschen und aus Filtrat und Waschwasser das Blei mit H^2S entfernt, um danach wieder bis auf 13 C.C. zu verdunsten.

Durch Versuche auf Frösche wurde ermittelt, dass auch die also gereinigte Flüssigkeit sehr heftig giftige Wirkung besitzt, und deshalb der giftige Stoff auch durch basisches Bleiacetat nicht oder doch sehr unerheblich gefällt wird.

IV. Um zu ermitteln, ob die durch die genannten Bleisalze gebildeten Präcipitate auch andere giftige Substanzen enthalten, habe ich später aus einer grösseren Quantität Flüssigkeit erst ein Präcipitat (a) durch neutrales — und danach aus dem Filtrate ein zweites Präcipitat (b) durch basisches Bleiacetat abgesondert. Jene Präcipitate wurden möglichst rein mit destillirtem Wasser vertheilt, durch H^2S zersetzt, die Flüssigkeit abfiltrirt, durch Verdunstung von H^2S gereinigt und zu einem kleinen Volum reducirt.

Mit jenen beiden Flüssigkeiten auf Frösche angestellte Versuche zeigten, dass beide, freilich schwache, doch deutliche Vergiftungserscheinungen hervorriefen.

Der Umstand aber, dass jene Erscheinungen qualitativ völlig übereinstimmten mit denjenigen, welche durch die gereinigte Flüssigkeit verursacht worden, wohinzu die bekannte Schwierigkeit kommt, die durch Bleiacetat erhaltenen Präcipitate aus Pflanzeninfusen gut auszuwaschen, so wie auch die quantitative beziehungsweise geringe Wirkung der in Rede stehenden Flüssigkeit beweist wohl, dass keine andere erheblich giftigen Bestandtheile in jenen Präcipitaten vorhanden waren und dass die geringe giftige Wirkung auf ungenügender Abwaschung und Entfernung des auflöslichen Giftes zurückzuführen sei.

Durch dieses Experiment wird also das sub II. und III. erwähnte Resultat noch bestätigt.

V. Um auszumitteln, ob die giftige Substanz auch durch Alkohol aus der Pflanze aufgenommen wird, bereitete ich aus 50 g. Holz und Blättern, durch zweimaliges Ausziehen mit Alkohol von 90 % in der Wärme und Ausdunstung der filtrirten Flüssigkeiten ein alkoholisches Extract. Dieses Extract wurde dreimal ausgezogen mit Wasser und diese vereinigten wässerigen Auszüge, nach Filtrirung, bis 10 C. C. Flüssigkeit eingeengt.

Durch Versuche auf Frösche wurde dargethan, dass diese sauer reagirende Flüssigkeit, die nur lichtgelbbraun gefärbt war, wenigstens ebenso stark giftig wirkte wie die wässerige (sub I erwähnte) Flüssigkeit.

0,1 C. C. Flüssigkeit tödtete Frösche in derselben oder in etwas kürzerer Zeit unter vollkommen gleichen Vergiftungserscheinungen.

VI. Durch den Versuch in einem Dialysator von Pergamentpapier wurde nachgewiesen, dass der giftige Stoff durchgelassen wird. Nach 10 Stunden zeigte die sich ausserhalb des Diffusionsbehälters befindliche Flüssigkeit deutlich giftige Wirkung.

VII. 100 g. Blätter wurden in einem Kolben während einiger Zeit mit Wasser digerirt und sodann wurde ein Theil der Flüssigkeit abdestillirt. Dieses Destillat, von besonders unangenehmem Geruch, welches durch $AgNO^3$, wie durch $HgCl^2$ trübe ward, war nicht giftig.

VIII. Um zu erforschen, ob die giftige Substanz, bei der Behandlung der Pflanze nach der Dragendorff'schen Methode zur Ermittelung der Gifte, auch durch irgend eine Flüssigkeit ausgeschüttelt werden könnte, verfuhr ich auf folgende Weise. Von 100 g. Holz und Blättern wurde durch zweimaliges Ausziehen mit Wasser und

Verdunstung jener Flüssigkeit ein dünner Syrup erhalten, dieser wurde gemischt mit 3 Vol. Alkohol von 90 %, filtrirt, der Alkohol durch Verdunstung entfernt und die abermals filtrirte, lichtbraune, saure Flüssigkeit auffolgend geschüttelt mit:

Petroleumäther, der nach Verdunstung kein giftiges Residuum zurückliess;

Benzol, lässt bei Verdunstung eine geringe Quantität giftigen Stoffes zurück.

Chloroform gab bei Verdunstung mehr Residuum als das Benzol. Die Ausschüttlung der sauren Flüssigkeit mit Chloroform wurde jetzt einigemale wiederholt, von den gesammelten Flüssigkeiten der grösste Theil des Chloroforms durch Destillation zurückgewonnen und die jetzt mehr concentrirte Auflösung zu einigen näheren Versuchen verwendet.

Der bei Verdunstung jener Auflösung in einem Uhrglase zurückbleibende Stoff war fast farblos, vollkommen durchsichtig, zäh und balsamartig. Es ergab sich, dass er in Wasser schwer, leichter aber in sehr verdünnter Natronauflösung aufgenommen wird, und diese bei einem Frosche injicirte Auflösung verursachte sehr heftige, doch qualitativ mit denen des Pflanzeninfuses I. übereinstimmende Vergiftungserscheinungen.

Mit andern Resten auf mehrere Uhrgläser verbreitet, wurde reagirt mit H^2SO^4, H^3PO^4, Fröhde's Reagens, der Mischung von $K^6Fe^2Cy^{12} + Fe^2Cl^6$ u. s. w., die wir später ausführlicher besprechen.

Die saure Flüssigkeit, die nach einander mit Petroleumäther, Benzol und einigemale mit Chloroform geschüttelt war, wurde jetzt mit Ammon schwach alkalisch gemacht und dann von Neuem geschüttelt mit:

Petroleumäther, der bei Verdunstung nichts zurückliess;

Benzol, das ebenfalls nichts oder nur sehr unbedeutende Reste zurückliess;

Chloroform, das deutliche Reste bei Verdunstung gab, woraus also erhellt, dass diese Flüssigkeit den Stoff auch der alkalischen Auflösung entzieht;

Amylalkohol, der bei Verdunstung ein ziemlich stark gefärbtes Residuum zurückliess, deshalb auch andere Stoffe aus der Auflösung aufnimmt und daher schon weniger Empfehlung als Ausschüttelungsflüssigkeit verdient.

Diese Untersuchung hat also gelehrt, dass der giftige Stoff, den wir weiter mit dem Namen Andromedotoxin bezeichnen werden, sowohl aus alkalischer wie aus saurer Auflösung durch Chloroform aufgenommen wird. Die Abscheidung aus der sauren Flüssigkeit schien, auch bei späteren Versuchen, den Vorzug zu verdienen. Dabei wurde zugleich noch dargethan, dass auch der Aether nicht als Ausschüttelungsflüssigkeit angewendet werden kann, indem er das Andromedotoxin nur in geringer Quantität der Auflösung entzieht.

IX. Bei einer späteren, derartigen Ausschüttelung eines mit verdünnter Schwefelsäure sauer gemachten Pflanzeninfuses, auffolgend mit Petroleumäther, Benzol, Chloroform, Aether und Amylalkohol beobachtete ich die Abscheidung eines flockigen Stoffes, der also durch Säuren abgeschieden wurde, ohne in eine der erwähnten Ausschüttelungsflüssigkeiten aufgenommen zu werden.

Dieser Stoff wurde abfiltrirt, mit saurem Wasser abgewaschen und danach aufgenommen in verdünnter Natronlauge, welche den Stoff mit einer sehr intensiv rothen Farbe vollkommen klar auflöste, um daraus durch Säuren (HCl, H^2SO^4) unter Entfärbung der Flüssigkeit wieder abgeschieden zu werden. Nach wiederholtem Auflösen und Präcipitiren ist dieser Stoff licht roth, nach Trocknung harzig, dunkelroth, beinahe schwarz, sehr wenig oder nicht auflöslich in Wasser und verdünnten Säuren, doch leicht und mit einer schönen rothen Farbe auflöslich in Alkalien. Versuche mit diesem in sehr verdünnter Natronauflösung aufgelösten Stoffe auf Frösche und Kaninchen bewiesen, dass er giftfrei ist.

Eine durch Digeriren des Stoffes mit äusserst verdünnter Natronauflösung erhaltene Auflösung zeigte die folgenden Eigenschaften:

$AgNO^3$ gab ein flockiges Präcipitat.

$HgCl^2$ entfärbte die Flüssigkeit und machte sie schwach trübe, präcipitirte sie aber nicht.

$AuCl^3$ gab ein gelbliches Präcipitat.

Neutrales und basisches Bleiacetat verursachten flockige rothe Präcipitate.

Fe^2Cl^6 färbte die Auflösung grün, doch präcipitirte sie nicht.

$CuSO^4$ verursachte ein Präcipitat.

Aus der Mischung von $K^6Fe^2Cy^{12} + Fe^2cl^6$ wurde unmittelbar ein reichliches, blaues Präcipitat abgeschieden.

Dieser toxicologisch unwirksame Stoff, den wir bequemlichkeitshalber Andromedorubin nennen wollen, ohne damit darthun zu wollen, dass wir es für ausgemacht halten, dass er nur ein chemisch reiner Stoff ist, ist sehr wahrscheinlich auch die Ursache von der rothen Farbe des Pflanzeninfuses, namentlich von dem schwachen alkalischen Wasser.

Wiewohl ich eine kleine Quantität dieses Stoffes gesammelt hatte, habe ich ihn später, da er die giftige Wirkung der Pflanze nicht beinflusst, nicht mehr eingehend untersucht. Vielleicht bietet sich mir später noch dazu die Gelegenheit.

Bereitung des Andromedotoxins.

Nachdem ich durch die beschriebenen vorläufigen Versuche einige nähere Anweisungen über die Eigenschaften des giftigen Stoffes gesammelt hatte, habe ich mehrere Bereitungsmethoden versucht z. B.:

1) Grobes Pulver von trocknen Blättern wird in einem gläsernen Deplacirgefässe eine geraume Zeit mit Petroleumäther ausgezogen zur Reinigung von Fett, Wachs, Chlorophyll u. s. w. Danach wird es in demselben Gefässe dreimal, jedesmal mit einer reichlichen Quantität Chloroform, während 24 Stunden ausgezogen.

Die gesammelten Chloroformauszüge werden abdestillirt und lassen alsdann eine zähe, fettige, grüngefärbte Masse zurück, woraus das Andromedotoxin durch verdünnte Natronauflösung ausgezogen wird. Aus der Auflösung wird alsdann, nach Ansäuerung, die giftige Substanz durch Schüttelung mit Chloroform in diese Flüssigkeit aufgenommen, aus der sie nach Verdunstung des Chloroforms ziemlich rein und farblos zurückbleibt. Es ergab sich aber, dass in dieser Weise nicht Alles ausgezogen wird, denn durch zweimaliges Auskochen der extrahirten Blätter mit Wasser erhielt ich noch eine Flüssigkeit, die nach Fällung mit neutralem und basischem Bleiacetat, Abscheidung von überflüssigem Blei durch H^2S und Verdunstung des Filtrats zu einem kleinen Volum, bei Schüttelung mit Chloroform von Neuem einen Theil Andromedotoxin lieferte. Da sich überdies bei dieser Methode viel Petroleumäther und Chloroform verliert, ist sie nicht empfehlenswerth.

2) Das grobe Pulver von Holz oder Blättern wird dreimal mit Alkohol von 90 % in der Wärme digerirt, von den vereinigten Aus-

zügen der grösste Theil des Alkohols durch Destillation zurückgewonnen und danach die concentrirte Flüssigkeit in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade zu einem trocknen Extracte verdunstet. Das Holzextract ist ein braunes Pulver, das Extract der Blätter eine grünschwarze, harzige Masse. Aus jenen alkoholischen Extracten wird nun durch wiederholtes Ausziehen mit Wasser und Verdunstung der filtrirten Flüssigkeiten ein wässriges Extract bereitet, dass schliesslich wieder in eine geringe Quantität sehr verdünnten Alkohols aufgelöst wird. Bei Mischung der letztgenannten Flüssigkeit mit einer reichlichen Quantität Chloroform wird eine schwarzbraune, syrupartige Flüssigkeit an der Oberfläche des Chloroforms abgeschieden, während diese letzte Flüssigkeit beinahe farblos ist. Nach Absonderung des Chloroforms wurde die schwarze, syrupartige Flüssigkeit noch einigemale, jedesmal mit neuen Quantitäten Chloroform ausgeschüttelt. Durch Abdestilliren des Chloroforms blieb ein noch gelb gefärbtes Andromedotoxin zurück, das durch abermalige Auflösung in wenig verdünntem Alkohol und Abscheidung mit vielem Chloroform reiner, fast farblos erhalten ward.

Auch diese Methode genügte mir nicht in jeder Hinsicht. Sie liefert selbst nach zweimaliger Abscheidung ein noch nicht ganz farbloses Andromedotoxin, und weiteres Auskochen mit Wasser u. s. w. erwies, dass die Blätter nach dreimaliger Behandlung mit Alkohol in der Wärme diesem Auflösungsmittel noch nicht alles Gift abgegeben haben.

Indem diese Bereitungsweise vereinzelt auf das Holz und auf die Blätter angewandt wurde, setzt mich dieser Theil der Untersuchung noch in den Stand mitzutheilen, dass die nämliche giftige Substanz in beiden sich vorfindet, im Holz aber in viel geringerer Quantität als in den Blättern.

3) Durch wiederholtes (4 – 6 Mal) Ausziehen mit Wasser im siedenden Wasserbade wird aus den gequetschten Blättern ein Infus bereitet. Nachdem diese vereinigten Flüssigkeiten durch Verdunstung auf dem Wasserbade zu einem geringeren Volum concentrirt und abgekühlt sind, werden sie nach einander mit neutralem und basischem Bleiacetat vollständig gefällt.

Aus den vollkommen farblosen Filtraten wird das Blei durch H^2S oder Na^2SO^4 abgeschieden und das bleifreie Filtrat vorsichtig zu einem kleinen Volum eingeengt.

Um dabei soviel wie möglich der Zersetzung und Färbung durch Einfluss der Wärme und Luft vorzubeugen, wurde diese Eindunstung von mir unter sehr geringem Druck ausgeführt. Ausgezeichnete Dienste erwies mir hierbei die Wasserstrahl-Pumpe von Arzberger-Zulkowky, in Verbindung mit unserer Wasserleitung, wodurch es mir leicht möglich war, die Flüssigkeit in der Retorte bei 50° C. in lebhaftem Kochen zu erhalten.

Die eingedunstete saure Flüssigkeit ist denn auch noch fast farblos geblieben; durch wiederholte Ausschüttelung in einem Scheidetrichter mit Chloroform und Entfernung des Chloroforms durch Destillation erhält man dann auch ein Andromedotoxin, das in dünnen Schichten farblos, in dicken Schichten nur schwach gelb gefärbt, doch vollkommen durchsichtig ist. Erst nach langem Stehen im Exsiccator über H^2SO^4 erhärtet dieser Stoff und kann alsdann in glasglänzenden, fast vollkommen farblosen und ganz durchsichtigen Schüppchen erhalten werden.

(Als ich bei einer derartigen Bereitungsweise das überschüssige Blei durch Na^2SO^4 entfernt hatte, erhielt ich nach Verdunstung der Flüssigkeit im Vacuum und Abkühlung, die Abscheidung einer grossen Anzahl schöner, weisser Krystallnadeln. Einen Augenblick war ich der Meinung, dass ein krystallinischer Pflanzenstoff anwesend wäre; eine nähere Untersuchung lehrte mich aber bald, dass jene Krystalle nur aus Calciumsulfat bestanden. Ich führe diese Thatsache hier bloss an als Beweis für den grossen Kalkgehalt der Andromeda - Blätter.)

Wenn diese dritte Bereitungsmethode meines Erachtens wohl die meiste Empfehlung verdienen dürfte, muss doch bemerkt werden, dass auch sie lästig und zeitraubend ist, und nicht leicht alles in der Pflanze befindliche Andromedotoxin liefert. Durch einen besonderen Versuch habe ich mich davon überzeugt, wie schwer die Ausziehung der letzten Spuren fällt.

100 g. Blätter werden in einem Kölbchen jedesmal mit so vielem Wasser, dass die Blätter gut durch die Flüssigkeit bedeckt waren, während 2 bis 3 Stunden im siedenden Wasserbade infundirt, danach noch einige Stunden kalt stehen gelassen und dann die Flüssigkeit so vollständig wie möglich durch Ablaufen entfernt. Die ersten Auszüge konnte ich ohne nähere Untersuchung wohl für giftig erklären, doch der 5., 6., 7., 8. und 9. Auszug wurde jedesmal bis auf etwa 0,5 — 1 C. C. eingedunstet, und diese kleine Quantität

Flüssigkeit, nach Abkühlung, einem Frosche injicirt. Die Reste des 5., 6. und 7. Auszuges verursachten alle letale Vergiftung; die vom 8. und 9. Auszuge gaben wohl die charakteristischen Vergiftungserscheinungen des Andromedotoxins, allein, wiewohl selbst nach zwei Tagen die Respiration sich noch nicht wiederhergestellt hatte und auch die Lähmungserscheinungen noch bestanden, diese Thiere erholten sich, das Athmen stellte sich am dritten Tage wieder ein und das Thier nahm wieder die gewöhnliche sitzende Haltung an.

Daraus erhellt also, dass sogar 9 nach einander folgende Ausziehungen mit heissem Wasser noch nicht genügen, die letzten Spuren des Andromedotoxins aus den Blättern auszuziehen. Die ermittelte grössere Auflösbarkeit des Andromedotoxins in verdünnten Alkalien berücksichtigend, habe ich daher später diese dritte Bereitungsmethode noch dahin geändert, dass nur bei der 1. und 2. Ausziehung reines Wasser, bei der dritten aber ein durch NaOH schwach alkalisch gemachtes Wasser benutzt wurde. Man erhält alsdann zwar stärker gefärbte Flüssigkeiten, allein das Andromedotoxin erleidet dabei keine Veränderung, wenigstens der durch Chloroform abgeschiedene Stoff war in gar keiner Hinsicht verschieden von dem vermittelst Ausziehung mit reinem Wasser erhaltenen. Die höhere Farbe des Infuses findet denn auch ihre Erklärung in der Erscheinung, dass der oben (IX) von uns mit dem Namen Andromedorubin bezeichnete Stoff durch Alkalien mit einer dunkelrothen Farbe aufgelöst wird.

Erweist es sich also, dass der Stoff (das Andromedotoxin) schwierig zur vollkommnen Auflösung gelangt, so ist es ebenso wenig leicht, ihn aus der wässerigen Auflösung vollkommen abzuscheiden durch Schüttelung mit Chloroform.

Nach wiederholter (8 — 10mal) Ausschüttelung mit Chloroform, ist die wässerige Flüssigkeit, nachdem man daraus durch Erwärmung das aufgelöste Chloroform ausgetrieben hat, noch immer giftig, und die physiologische Wirkung jener Flüssigkeit — zum Beweise dafür, dass sie noch immer denselben Stoff enthält, als schon ausgeschüttelt wurde — ist in gar keiner Hinsicht verschieden, von der durch Ausziehung der Blätter mit Wasser erhaltenen. Es stellt sich also heraus, dass auch die Ausschüttelung, was freilich für diesen, in Wasser nicht so gar schwer auflöslichen Stoff wohl a priori zu vermuthen war, viel Zeit und Material erfordert. Dennoch wird man schwerlich eine andere Ausschüttelungsflüssigkeit wählen kön-

nen, da schon aus meinen vorläufigen Versuchen erhellte, dass Petroleumäther, Benzol, Amylalkohol und Aether unberücksichtigt bleiben müssen.

Indem weiter das Andromedotoxin auch nicht aus der Auflösung in Wasser gefällt werden kann, muss diese dritte Bereitungsmethode also wohl für die beste gehalten werden.

Eigenschaften des Andromedotoxins.

Dass das Andromedotoxin nicht als eine Mischung, sondern als ein reiner Stoff, und weiter auch als die einzige giftige Substanz der Andromeda Japonica betrachtet werden kann, meine ich aus der Thatsache schliessen zu können, dass:

1) Die Auszüge der Blätter mit verschiedenartigen Flüssigkeiten und die Reste der aufeinander folgenden Ausschüttelungen mit Chloroform, eine unter einander und der des als Andromedotoxin bezeichneten Körpers vollkommen gleiche physiologische Wirkung zeigen;

2) es nicht möglich ist, durch theilweise Auflösung aus dem Andromedotoxin Stoffe abzuscheiden, die in irgend welcher Hinsicht, durch chemische Reaction oder physiologische Wirkung verschieden sind.

Das Andromedotoxin ist in dem meist gereinigten Zustande, indem ich es erhielt, ein amorpher, in dünnen Schichten farbloser (in dicken Schichten nur lichtgelber), vollkommen durchsichtiger Stoff, der im feuchten Zustande hart, harzig und zerbrechlich ist. Er kann alsdann in glasglänzenden, durchsichtigen Schüppchen erhalten werden, die stark am Glase festkleben und durch eine geringe Quantität Flüssigkeit sich wieder leicht zusammenballen.

Bei der Erwärmung jener harzigen Schüppchen sah ich bei 80° bis 90° C. Bläschen in der klaren Masse entstehen, wahrscheinlich durch noch entweichenden Wasserdunst, zugleich verbreitete der Stoff dabei einen eingermaassen betäubenden Geruch. Bei weiterer Erhitzung zwischen 110° und 120° schmolz die Masse und liess nach Abkühlung ein noch farbloses, hartes, durchsichtiges Häutchen zurück. Bei höherer Temperatur findet Verkohlung und vollkommene Verbrennung statt.

Durch Erhitzung mit Natronkalk, sowie durch das Experiment von Lassaigne wurde die Abwesenheit von N dargethan. Zu einer

Bestimmung des Gehaltes C, H und O durch Elementar-Analyse besass ich zu wenig Material, dieselbe sofort auszuführen.

Uebergiest man das trockne Andromedotoxin mit einem Tröpfchen heissen Wassers, so wird es wieder bald zäh und balsamartig, drückt man auf diese zähe Masse einen blauen Lackmuspapierschnitzel, so erhält man schwache, doch deutliche Rothfärbung. Der Stoff reagirt also schwach sauer.

Bezüglich der Auflöslichkeit in verschiedenen Flüssigkeiten fand ich Folgendes:

Kaltes Wasser, geringe Auflöslichkeit, doch dazu hinreichend mit einigen Tropfen die charakteristischen Vergiftungserscheinungen bei Fröschen hervorzurufen und die chemischen Reactionen mit H^2SO^4, H^3PO^4, $HNO^3 + H^3N$ u. s. w. darzuthun.

Heisses Wasser löst es leichter auf, doch bei Abkühlung scheidet sich wieder ein Theil des Stoffes in zähen, kleberigen Flöckchen ab.

Alkohol, Amylalkohol, Chloroform, Eisessig und verdünnte Alkalien lösen den Stoff leicht auf; die Lösung in Eisessig wird durch Hinzufügung von etwas Wasser milchig trübe. Die Auflösung in verdünnten Alkalien wird durch Säuren trübe unter Abscheidung des Andromedotoxins.

Benzol, Terpenthinöl und Glycerin lösen es, namentlich in der Wärme ein wenig auf.

Absoluter Aether, Petroleumäther und Schwefelkohlenstoff lösen es nicht oder doch höchstens spurweise.

Die gesättigte wässerige Auflösung des Andromedotoxins wird nicht gefällt durch Gerbsäure, Jod-Jodkalium, Jodwismuth-Jodkalium, Jodquecksilber-Jodkalium und Phosphormolybdänsäure. Die letzterwähnte Flüssigkeit verursacht aber bei geringer Erwärmung blaue Färbung.

Die wässerige Auflösung wird eben so wenig präcipitirt durch die folgenden Metallsalze:

Fe^2Cl^6, $CuSO^4$, neutrales und basisches Bleiacetat, $HgCl^2$, $Hg^2(NO^3)^2$, $AuCl^3$, $PtCl^4$ und $AgNO^3$.

Erwärmt man die Auflösung des Andromedotoxins in verdünntem Ammon unter Hinzufügung eines Tropfen $AgNO^3$-Lösung auf einem Wasserbade, dann findet Schwarzfärbung statt. Erwärmt man die Auflösung in verdünnter Natronlauge mit alkalischer Kupferlösung, so bemerkt man eine geringe Abscheidung von rothem

Cu^2O. Nachdem ich vorher einen Theil Andromedotoxin mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt oder sogar gekocht, es darauf schwach alkalisch gemacht und endlich mit Fehling's Flüssigkeit gekocht hatte, sah ich keine merklich starke Reduction eintreten.

Durch Kochen der wässerigen Auflösung mit molybdänsaurem Ammoniak und HCl wird die Flüssigkeit stark blau gefärbt.

Uebergiesst man die feste, durch eine Spur Wasser geweichte Masse — z. B. den kleinen Rest, der nach der Verdunstung einiger Tropfen Chloroform-Auflösung auf dem Uhrglase zurückbleibt — mit der braunen Mischung von $K^6Fe^2Cy^{12}$ + Fe^2Cl^6-Lösung, dann färbt sich der Rest unmittelbar blau und allmählich wird die ganze Flüssigkeit — bei Auflösung des Andromedotoxins — blau und präcipitirt.

Bei Kochen mit Wismuthnitrat und Na^2CO^3 konnte ich keine Schwarzfärbung bemerken.

Als charakteristische Farb-Reactionen auf Andromedotoxin können folgende dienen:

H^2SO^4. Uebergiesst man den trocknen Stoff (Rest aus der Chloroform-Auflösung, nach Verdunstung) mit concentrirter H^2SO^4, dann löst er sich mit einer schön rothen bis rothbraunen Farbe auf, die sich auf einige Stunden unverändert erhält.

Durch Hinzufügung einer Spur HNO^3 wird diese rothe Auflösung nur heller gelbroth gefärbt.

HCl. Concentrirte HCl ruft anfänglich wenig Veränderung hervor, höchstens eine schwache Braunfärbung; lässt man es aber einige Minuten stehen, so tritt eine grün-blaue Farbe auf, die bei Erwärmung, namentlich an der Peripherie, in Violettroth übergeht.

HNO^3. Concentrirte HNO^3 löst den Stoff beinahe unverändert auf; verdunstet man diese Auflösung in einem Uhrglase auf dem Wasserbade bis zur Trockne, dann bleibt ein schwach gelb gefärbtes, kaum sichtbares Residuum. Stellt man nun dieses Uhrglas umgekehrt auf ein anderes, in dem sich ein paar Tropfen Ammon befinden, dann sieht man den Flecken allmählich goldgelb, curcumagelb und endlich dunkel braungelb werden.

H^3PO^4. Uebergiesst man den Stoff mit H^3PO^4 von 25 %, dann findet in der Kälte keine Veränderung statt, doch bei Erwärmung tritt eine prächtig rothviolette Farbe hervor, die, je nachdem die Säure durch Verdunstung sich mehr concentrirt, dunkler und zuletzt rothbraun wird. (In dieser Hinsicht kommt der Stoff mit Aconitin überein.)

Verdünnte H^2SO^4 und verdünnte HCl verursachen bei Erwärmung eine rothe Farbe. Die Reaction mit H^3PO^4, verdünnter H^2SO^4 und verdünnter HCl stellt sich auch ein, wenn man die wässerige Andromedotoxin-Auflösung damit kocht oder ein wenig eindunstet.

Fröhde's Reagens färbt den trocknen Stoff anfangs, ebenso wie concentrirte H^2SO^4, rothbraun, sehr bald aber tritt eine prächtig dunkelblaue Farbe an die Stelle.

Alle die genannten Reactionen mit H^2SO^4, HCl, $HNO^3 + H^3N$, H^3PO^4, verdünnter H^2SO^4 und verdünnter HCl sind ohne Zweifel dem reinen Stoffe eigen, dem reinen Andromedotoxin, indem diese Farben desto schöner und intensiver auftreten, als der Stoff sorgfältiger gereinigt ist.

Dasselbe nun wage ich nicht zu behaupten von den andern Farb-Reactionen, die alle auf Reduction beruhen, also von denen mit $AgNO^3 + H^3N$, Fehling's Flüssigkeit, molybdänsaurem Ammoniak + HCl, der Mischung von $K^6Fe^2Cy^{12} + Fe^2Cl^6$ und Fröhde's Reagens.

Hierbei tritt die Färbung und Abscheidung von Cu^2O, Berlinerblau u. s. w. um so stärker auf, als der Stoff weniger sorgfältig gereinigt ist.[1] Zweifellos ist es, dass in dem Pflanzeninfus Stoffe vorkommen, welche diese sich auf Reduction beziehenden Reactionen sehr stark hervorbringen. Ein sauer reagirendes Infus, das sehr oft mit Petroleumäther, Benzol, Aether und Chloroform ausgeschüttelt war, also wenig oder auch kein Andromedotoxin mehr enthielt, präcipitirte aus der Mischung von $K^6Fe^2Cy^{12} + Fe^2Cl^6$ direct Berlinerblau, und gab mit alkalischer Kupferlösung eine starke Abscheidung von Cu^2O. Es ist in solchen Fällen schwer zu entscheiden, ob die geringe Abscheidung von Cu^2O, sowie auch die andern auf Reduction beruhenden Reactionen einer hartnäckig anhängenden Unreinigkeit, oder vielmehr dem chemisch reinen Stoff zugeschrieben werden müssen.

Diese Frage ist von Belang, wo es gilt, die Eigenschaften des Andromedotoxins zu erwähnen. Für die Ermittelung aber, z. B. bei

---

1) Bei einem durch Reinigung farblos erhaltenen Rest von Andromedotoxin erhielt ich die Reaction mit $AgNO^3 + H^3N$ noch sehr stark, doch die mit Fehling's-Flüssigkeit nur sporadisch. Wahrscheinlich wäre also wohl die erste, doch nicht die zweite dem reinen Andromedotoxin eigen.

den gerichtlich chemischen Untersuchungen, sind diese Reactionen neben den anderen von grossem Werthe, indem sie, gesetzt, dass sie dem vollkommen reinen Stoffe nicht eigen sind, doch auftreten würden bei dem Stoffe, der sich abscheidet nach der bei der gerichtlich chemischen Untersuchung üblichen Methode.

Wiewohl ich über Ermittelung des Giftes in organischen Mischungen später noch besondere Versuche mittheilen werde, kann ich doch nun schon rücksichtlich der gefundenen Eigenschaften des Stoffes die folgende Methode empfehlen.

Die Stoffe, Inhalt des Magens, Speisebrei, u. s. w. werden einigemale nacheinander ausgezogen mit starkem Alkohol, die vereinigten, filtrirten Flüssigkeiten eingedunstet und der extractartige Rest einigemale ausgezogen mit nicht zu geringen Quantitäten Wasser. Diese wässerige Auszüge werden filtrirt, durch vorsichtiges Verdunsten concentrirt und alsdann, nach Abkühlung (wir setzen voraus, dass die Flüssigkeit schwach sauer ist) geschüttelt mit Petroleumäther, um etwaige Unreinigkeiten zu beseitigen, wonach man zu wiederholten Malen mit reichlichen Quantitäten Chloroform ausschüttelt, von dem man einen Theil durch Destillation zurückgewinnen kann.

Mit den Residuen der Chloroform-Auflösung, durch Verdunstung auf mehrere Uhrgläser gesammelt, nehme man folgende Reactionen vor: mit concentrirter H^2SO^4, concentr. HCl, H^3PO^4 von 25 %, $HNO^3 + H^3N$, Fröhde's Reagens, die Mischung von $K^6Fe^2Cy^{12} + Fe^2Cl^6$ und schliesslich eine physiologische Reaction auf einen Frosch.

Da ich bald anderswo Ausführlicheres über die toxicologische Wirkung des Andromedotoxins mitzutheilen hoffe, werde ich hier nur angeben, was bei dieser sogenannten physiologischen Reaction auf Frösche zu bemerken ist.

Wenn man das Residuum der Chloroform-Auflösung, das nicht mehr als 0,25—1,0 Mg. zu betragen braucht, in etwas Wasser oder noch besser in einige Tropfen sehr schwache NaOH-Auflösung aufnimmt und diese Auflösung subcutan injicirt, so bieten sich eine Anzahl wichtiger und sehr charakteristischer Vergiftungserscheinungen dar, die ziemlich constant auftreten und daher neben den chemischen Reactionen von sehr grossem Werthe sind für die Erkennung des Giftes. Die Erscheinungen sind folgende:

Ziemlich constant erhöhte Schleimabsonderung der Haut, namentlich in den Achseln bald sichtbar. Anfängliche Beschleunigung des Athmens, das bald darauf unregelmässig wird, vermindert und bald ganz aufhört (Adromedotoxin ist allerdings in erster Linie Respirationsgift). Hat das Athmen aufgehört, was bei nicht zu geringer Dosis zuweilen schon innerhalb 2—3 Minuten stattfindet, so zeigen sich fast immer starke brechförmige Bewegungen, mit weitem Oeffnen des Mundes und nicht selten mit Ausstülpung des Magens. Zuweilen bleibt das Thier nach solch einer brechförmigen Bewegung einige Zeit mit geöffnetem Munde ruhig und wie betäubt sitzen. Indem in diesem Momente die Empfindlichkeit noch sehr gross ist, braucht man das Thier nur eben anzurühren, um es zum Springen und zugleich zum Schliessen des Mundes zu bewegen. Nach und nach folgt dann aber Lähmung, die meistens zuerst am Vordertheile des Körpers sichtbar wird. Das Thier kann die gewöhnliche, sitzende Stellung auf den Vorderfüssen nicht mehr einhalten und lässt die Brust auf den Teller sinken. Reizung verursacht aber noch ziemlich starke Bewegung, einige springen sogar auf; nach einiger Zeit ist dieselbe aber unmöglich geworden und werden sogar nach starken Kneifen oder Stechen allein die Hinterfüsse noch krampfhaft ausgestreckt. Charakteristisch sind auch die während dieses Stadiums fast nimmer ermangelnden, sehr schönen fibrillären Zuckungen, die geraume Zeit fortbestehen und über den ganzen Körper, doch besonders an den Hinterfüssen prächtig wahrnehmbar sind.

Die Lähmung greift nun immer mehr um sich, sodass man das Thier auf den Rücken und in irgend welche willkürliche Stellung legen kann, ohne dass es sich bewegt. Beobachtet man während dieses Stadiums die Schwimmhaut unter dem Mikroskop, so sieht man, dass der Blutstrom noch sehr kräftig und schnell ist, dass deshalb das Herz noch nicht oder nur wenig gelitten hat. Schliesslich hören auch die fibrillären Zuckungen und danach die Blutbewegung auf (zuweilen erst nach sehr langer Zeit, was natürlich bedingt wird durch individuelle Unterschiede und Dosis), und das Thier stirbt.

Untersucht man alsdann ein Muskel-Nervpräparat des Frosches (Nervus ischiadicus mit Musculus gastrocnemius) im Myographion, mit einzelnen Inductionschlägen, dann sieht man, dass die Reizbarkeit des Muskels unverändert, gut geblieben ist, indem die Reizbarkeit des Nervs (intramusculäre, motorische Nervendungen) oft sehr vermindert, zuweilen auch ganz geschwunden ist.

Auch die bei warmblütigen Thieren auftretenden Erscheinungen, welche ich später beschreiben werde, dürften, wenn hinlänglicher Stoff geboten wäre, bei der Ermittelung des Andromedotoxins als physiologische Reactionen zu verwenden sein.

Mittheilungen aus der Staatsapotheke in Bern.

1. Ueber gefärbte ätherische Oele.

Von Karl Hock.

Gelegentlich einer Untersuchung ätherischer Oele prüfte ich das Verhalten von Ol. chamomill., Ol. absinth. und Ol. millefol. im Spectralapparate und fand, dass dieselben sehr interessante Absorptionsverhältnisse zeigen. Sie geben drei Absorptionsstreifen im Roth und Orange und zwar bei den Fraunhofer'schen Linien B, C und C $^2/_3$ D.

Obwohl nun diese drei Oele ziemlich verschieden gefärbt erscheinen, so erblickt man bei der spektroskopischen Untersuchung die Streifen in ganz derselben Lage. Dies spricht dafür, dass dieselben einen Farbstoff gemeinsam enthalten. Destillirt man diese Oele, so erhält man anfangs farblose Producte, bei 150^0 jedoch gehen grünliche und blaugrüne Antheile und bei 260^0 und darüber intensiv blaue Destillate über. Diese letzteren zeigen auch die Streifen am deutlichsten, so dass also dem blauen Antheile die Absorptionen zuzuschreiben sind. Es lag nahe, die Untersuchung auch auf das blaue Oel, welches man bei der trocknen Destillation von Galbanum erhält, auszudehnen. Ueber Letzteres und über das blaue Oel der Matricaria chamomilla liegen interessante Mittheilungen von Mössmer[1] und Kachler[2] vor, welchen sich neuerdings hinsichtlich des blauen Oels aus Resina guajaci peruviana aromatica und eines blauen Productes aus Ol. valerianae Untersuchungen von A. Kopp[3] anschliessen.

Blaue Oele erhält man ferner, wie Flückiger[4] angiebt, bei der Destillation der Oele von Ferula Sumbul, Nectandra Puchury, Pogostemon Patschuly und Asa foetida.

1) Annal. d. Chem. u. Pharm. 119. 262.
2) Ber. d. d. chem. Ges. 1871. 36.
3) Arch. d. Pharm. 1876. 193.
4) Pharm. Chemie 309.

Eine beträchtliche Quantität blauen Destillates giebt auch, wie ich gefunden habe, das Oel von Inula Helenium. Ich habe mir diese blauen Oele, welche sämmtlich erst bei 260° übergehen, dargestellt und fand bei der spektroskopischen Prüfung, dass dieselben alle die nämlichen Absorptionslinien geben. Hieraus geht hervor, dass diese Oele, wenn auch vielleicht die chemische Zusammensetzung nicht dieselbe ist, doch alle denselben blauen Farbstoff (Azulen) gemeinsam haben. Es scheint, dass dieser blaue Körper manchmal schon in der Pflanze vorgebildet ist oder doch bei der Destillation mit Wasserdampf erzeugt wird, während man ihn in anderen Fällen erst durch Zersetzung bei höherer Temperatur erhält. Diese Zersetzung, welche bei Galbanum durch trockne Destillation bewirkt wird, wird wohl bei der Destillation genannter Oele auf ganz ähnlichem Vorgange beruhen. Einen wesentlichen Einfluss auf die Ausbeute an blauem Product übt auch das Alter des zu destillirenden Oeles aus, indem etwas verharzte Oele grössere Mengen an blauen Parthien ergaben, als es bei gleichen Quantitäten frischen Oeles der Fall war. Der blaue Farbstoff ist an der Luft sehr unbeständig, denn die Färbung geht bald in ein schmutziges Braun über; dagegen zeigt eine Probe des blauen Oeles aus Galbanum, welches vor einigen Jahren dargestellt und in ein Glasrohr eingeschmolzen wurde, noch ganz unverändert die tiefdunkle azurblaue Farbe.

Kachler[1] giebt an, dass auch der Dampf dieser höher siedenden Theile von Ol. chamomillae und Ol. galbani von tiefblauer oder violetter Farbe sei. Um zu constatiren, ob dies wirklich der Fall ist, leitete ich den Dampf dieser Oele durch ein weites Glasrohr, welches auf einer Temperatur von ca. 300° erhalten wurde. Wäre nun der Dampf wirklich blaugefärbt, so müsste man durch das Spektroskop eine Arsorption wahrnehmen können. Thatsächlich ist dies jedoch nicht der Fall. Nur an jenen Stellen, bei welchen sich der Dampf wieder etwas abgekühlt und sich zu condensiren angefangen hatte, sah man Absorptionslinien. Diese stimmten indess genau mit denen des flüssigen Oeles überein, so dass also die scheinbare Blaufärbung des Dampfes nur von condensirten Theilen herrührt, während der eigentliche Dampf farblos ist.

---

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1871. 36.

2. Ueber die Zusammensetzung des Cacaoöles.

Von M. C. Traub.

Unter den zu pharmaceutischer Verwendung herbeigezogenen Fettkörpern zeigt das Cacaoöl in mannigfacher Hinsicht sehr interessante Eigenschaften. Seine grosse Beständigkeit, seine feste Consistenz verbunden mit einem gegen andere Fette verhältnissmässig tiefen Schmelzpunkt, wie auch seine Fähigkeit, lange Zeit im flüssigen Zustande verharren zu können, ohne gerade Ueberschmelzung zu zeigen, sind Eigenthümlichkeiten, welche in einer besonderen Zusammensetzung dieses Körpers begründet sein müssen.

Die über die Zusammensetzung des Cacaoöles vorhandenen Angaben weichen, wie leicht aus einer vergleichenden Durchsicht derselben ersehen werden kann, in hohem Grade von einander ab. Ich will mich hier nur darauf beschränken, die von Kingzett gegebenen hierher gehörenden Daten näher zu erörtern. K.[1] will nämlich aus den im Cacaoöle enthaltenen Fettsäuren zwei demselben eigenthümliche Säuren abgeschieden haben, deren eine er als Theobromasäure bezeichnet, während er die andere unbenannt lässt.

Als charakteristische Merkmale erwähnt er für diese Körper, dass die namenlose Säure bei 57° schmelze und der Laurinsäure isomer sei, während die Theobromasäure bei 72° schmelze, bei höherer Temperatur unzersetzt destillire; ihre Molecularformel sei $C^{64}H^{128}O^{2}$.

Mit Versuchen, die letztere Säure wieder darzustellen, hat sich vor einiger Zeit van der Becke[2] beschäftigt, ohne jedoch zu positiven Resultaten zu gelangen. Es war daher von Interesse, eine erneute Untersuchung zur Feststellung der Zusammensetzung der Cacaobutter in Angriff zu nehmen unter besonderer Berücksichtigung der K.'schen Säuren, deren Existenz für die eine wohl eine wahrscheinliche, für die Theobromasäure hingegen durch die derselben von K. beigelegten Eigenschaften eine sehr zweifelhafte ist.

Die durch ihre Formel gegebene Zugehörigkeit der Theobromasäure zur Ameisensäurereihe muss einen gewissen Einfluss auf die für dieselbe zu erwartenden Eigenschaften ausüben in Folge allgemein für diese gültiger Regeln, von welchen nun die genannte Säure in hohem Grade abweicht. Es ist vor Allem der Schmelz-

1) Berl. Ber. 1877. S. 2243.
2) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1880. S. 296.

punkt, welcher nicht mit der Thatsache, dass die Schmelztemperaturen mit Zunahme der Moleculargrösse eine stetig fortschreitende Erhöhung erfahren, in Einklang steht. Zeigen auch einzelne der hier in Frage kommenden Säuren in dieser Hinsicht eine Ausnahme von der Regel, so sind dies jedoch nur diejenigen, welche künstlich dargestellt, eine ungerade Anzahl von Kohlenstoffatomen im Molecül aufweisen und auch bis jetzt noch in keiner natürlichen Fettverbindung aufgefunden wurden. Die natürlichen Fettsäuren, welche sich von den künstlichen durch die gerade Anzahl von Kohlenstoffatomen im Molecül unterscheiden, stehen dagegen in voller Uebereinstimmung mit der erwähnten Gesetzmässigkeit. Und gerade von dieser sollte die Theobromasäure in so auffallender Weise abweichen. Während die Melissinsäure bei 91° schmilzt, soll die Theobromasäure, für welche sich in nur einigermaassen reinem Zustande ein weit über 100° liegender Schmelzpunkt erwarten lässt, bei 72° schmelzen.

Nicht vermehrt werden die Bedenken bei Betrachtung der weiteren Eigenschaft dieser Säure, bei höherer Temperatur unzersetzt zu destilliren. Es gelingt wohl die Destillation von Fettsäuren im luftverdünnten Raume. Die gemachten Erfahrungen reichen aber über die Arachinsäure nicht hinaus, ja es scheint diese die Grenze zu bilden, welche zu überschreiten, selbst unter derart abgeänderten physikalischen Bedingungen nicht mehr möglich ist.

Diese Voraussetzungen treffen zwar nur für Fettsäuren von normaler Structur, wie diese Krafft[1] für eine grössere Anzahl derselben nachwies, zu. Für Isomere der normalen Säuren müsste in Betracht gezogen werden, dass mit Zunahme der Complication der molecularen Structur zwar der Siedepunkt erniedrigt, die Destillationsfähigkeit also erhöht wird, gleichzeitig aber auch der Schmelzpunkt.

Vergleicht man nun die auf Grund des soeben Erörterten zu erwartenden Eigenschaften für eine Säure von der Moleculargrösse, wie K. sie seiner Theobromasäure zuschreibt, so wird man bald überzeugt sein, dass entweder die Moleculargrösse oder die Eigenschaften oder beide zusammen, d. h. die Existenz der Säure unrichtig angegeben ist.

Die andere K.'sche Säure, welche der Laurinsäure und der von Beckmann[2] beschriebenen Hordeinsäure isomer sein soll, unterschei-

1) Berl. Ber. 1882. S. 1687.
2) J. f. pr. Chemie 665. 52.

det sich von diesem beiden durch den Schmelzpunkt. Ihre Existenz ist jedoch auf Grund ihrer Eigenschaften eine weit wahrscheinlichere als die der Theobromasäure.

Die zur Aufklärung dieser Verhältnisse eingeleitete Untersuchung hatte also die Fragen zu lösen: „Existiren in dem Cacaoöle Säuren, welche den K.'schen in Bezug auf Moleculargrösse entsprechen und welche Eigenschaften kommen dann diesen zu, endlich welche anderweitigen Säuren finden sich noch in demselben?“

Als Material für die Untersuchung dienten einerseits zwei selbst bereitete, andererseits drei von verschiedenen renommirten Handelshäusern bezogene Cacaoölsorten. Sämmtliche in Arbeit genommenen Sorten zeigten nahezu übereinstimmende Schmelzpunkte. Die aus denselben mit Hülfe durchgreifender Verseifung etc. gewonnenen Fettsäuren wurden zunächst durch Pressen von der Oelsäure befreit und nunmehr jedes der fünf Säuregemische für sich untersucht.

Zur Trennung von Fettsäuren stehen zwei Methoden zur Verfügung, welche wirklich zuverlässige Resultate liefern, die fractionirte Fällung und die von Krafft eingeführte fractionirte Destillation im luftverdünnten Raume. Die von K. in Anwendung gebrachte fractionirte Krystallisation bewährte sich bei von mir versuchten Trennungen von Fettsäuren so wenig, dass ich nicht glaubte, von ihr Gebrauch machen zu dürfen. Bei der Unsicherheit über die Destillationsfähigkeit so hoher Fettsäuren im luftverdünnten Raume war es rathsam, in erster Linie die fractionirte Fällung zur Trennung zu benutzen. Es war jedoch vorher zu ermitteln, ob unter den gemengten Säuren nicht solche anwesend waren, welche durch Magnesiumacetat sich nicht ausfällen lassen. Zu diesem Zwecke wurden grössere Proben derselben mit alkoholischer Natronlauge in Lösung gebracht, mit einem Ueberschusse des Fällungsmittels versetzt und die von den Niederschlägen getrennten Flüssigkeiten auf dem Wasserbade zur Trockne verdunstet. Die Verdampfungsrückstände, mit verdünnter Salzsäure erwärmt, gaben an Aether keine Spur eines fetten Stoffes ab. Ebenso wenig konnte durch Behandeln der Niederschläge, wie auch der abgepressten und wieder verseiften Oelsäure mit absolutem Alkohol und Aether eine nicht verseifbare Substanz erhalten werden, so dass die Anwesenheit anderer Alkohole als Glycerin ausgeschlossen, die Fällung nun ruhig begonnen werden konnte.

Das aus der Lösung der Säuren in alkoholischer Natronlauge in bekannter Weise zuerst ausgeschiedene Magnesiumsalz musste die höchste Säure des Gemenges enthalten, also die Theobromasäure, wenn sie vorhanden war. Gross genug waren die in Arbeit genommenen Quantitäten der Seifenlösungen, um selbst bei einem geringen Gehalte derselben an fraglicher Säure diese erkennen zu lassen. Durch wiederholte Ueberführung der zuerst abgeschiedenen Magnesiumverbindung in diejenige des Natriums und darauf folgende Fällung mit Magnesiumacetat wurde eine Säure erhalten, welche nach zweimaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol einen Schmelzpunkt von 74,6° (uncorr.) erreichte. Dieselbe konnte durch weitere Fällung nicht mehr zerlegt werden, immer zeigte die aus den ersten Antheilen abgeschiedene Säure den gleichen Schmelzpunkt, so dass ohne Zweifel hier ein eigenthümliches, chemisches Individuum vorliegt.

Bei der Analyse ergaben 0,310 g. der Substanz 0,365 g. H^2O und 0,878 CO^2. Daraus berechnet sich:

Gefunden	Berechnet für	
	Theobromasäure	Arachinsäure
C = 77,09	82,78	76,92
H = 13,09	13,90	12,82.

0,520 g. des bei 100° und hierauf im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Baryumsalzes hinterliessen 0,139 CO^3Ba, eine Zahl, welche sich von der für Theobromasäure sich berechnenden weit entfernt, dagegen ebenso wie die durch die Elementaranalyse erhaltenen Resultate sehr nahe der für Arachinsäure erforderlichen kommt, so dass der hier in Frage stehende Körper unzweifelhaft als Arachinsäure anzusprechen ist.

In allen fünf in Untersuchung gezogenen Cacaoölen wurde in ganz analoger Weise die höchste Säure als Arachinsäure erkannt. Aus den folgenden Fällungen konnten neben Palmitin- und Laurinsäure nur vorzugsweise Stearinsäure abgeschieden werden. Es ist bemerkenswerth, dass der Gehalt des Oeles an Laurin-, Palmitin- und Arachinsäure bedeutend gegen den an Stearinsäure zurücksteht, so dass grössere Quantitäten Oel verarbeitet werden müssen, um genügende Mengen dieser drei Säuren zur Untersuchung zu erhalten. Auch die Oelsäure tritt in Bezug auf Quantität gegen die Stearinsäure zurück, wenn sie sich auch in reichlicheren Mengen findet als die drei anderen Säuren.

Nachdem somit erwiesen war, dass keine die Arachinsäure an Moleculargrösse übertreffende Säure vorhanden, konnte auch zur Controle die Trennung durch fractionirte Destillation im luftverdünnten Raume vorgenommen werden. Bei einem Drucke von 100 mm. geht diese zur Darstellung reiner Fettsäuren ganz vorzügliche Reaction in glatter eleganter Weise vor sich. Hier konnte nun erwartet werden, dass eine der Laurinsäure isomere Säure, sofern sie vorhanden war, vor ersterer abdestillire. Aber wie bei der fractionirten Fällung, so konnte auch hier kein Anhaltspunkt zur Bestätigung einer derartigen Säure gefunden werden: die Quecksilbersäule des eingesetzten Thermometers stieg rasch bis zum Siedepunkt der Laurinsäure. Die Untersuchung der folgenden Fractionen bestätigte durchweg die Ergebnisse, welche durch die Fällung erhalten wurden.

Als Resultat der gesammten Untersuchung ergiebt sich, dass die Existenz der bei den K.'schen Säuren in den von mir untersuchten Cacaoölen nicht bestätigt werden konnte, dass sie vielmehr zu negiren ist, dass dagegen das Cacaoöl aus den Glycerylestern der Oel-, Laurin-, Palmitin-, Stearin- und Arachinsäure zusammengesetzt zu betrachten ist, durch deren eigenthümliche Mischungsverhältnisse, ähnlich vielen Metalllegirungen, einerseits die feste Consistenz, andererseits der niedere Schmelzpunkt bedingt zu sein scheint.

Ueber Ferrum reductum.

Von Th. Poleck.

(Mittheilung aus dem pharmaceutischen Institut der Universität zu Breslau.)

Der Beschluss, Ferrum reductum in die zweite Auflage der deutschen Pharmacopöe aufzunehmen, wurde erst in einer der letzten Sitzungen der Pharmacopöe-Commission gefasst. Er war noch ausführbar, weil die betreffenden Vorarbeiten bereits vorlagen und berathen worden waren.

Die Ansichten und Forderungen bezüglich der Beschaffenheit des Präparats und der geeigneten Methoden, um seinen Gehalt an metallischem Eisen festzustellen, waren weit auseinandergehend, und erstere stimmten nur darin überein, dass die Beschreibung und Werthbestimmung des Präparats in der gegenwärtig noch geltenden Pharmarcopöe durchaus unzutreffend seien.

Schacht[1] hat in einer sehr beachtenswerthen Abhandlung die Forderungen der Pharmacopöen der verschiedenen Länder bezüglich der Reinheit und Prüfung des Ferrum reductum zusammengestellt und kritisch beleuchtet, sowie die meisten der bis dahin bekannten Methoden zur Bestimmung des metallischen Eisens in dem Präparat einer experimentellen Prüfung unterzogen.

Eine spätere Arbeit von Biel[2] bringt nichts wesentlich Neues. Die Gewichtszunahme des Ferrum reductum an der Luft, sein Verhalten gegen Jod und Brom, sowie gegen Eisenchloridlösung können nicht als exacte Methoden zur Bestimmung des in dem Präparat enthaltenen metallischen Eisens gelten. Die Methode von Biel zur Bestimmung desselben mit Kalium-Permanganat geht von unbewiesenen und nicht zu controlirenden Voraussetzungen aus.

Wolff[3] behandelt eine ammoniakalische Kupferlösung von bekanntem colorimetrischen Werth mit Ferrum reductum, dessen metallisches Eisen die äquivalente Menge Kupfer abscheidet und bestimmt dann aufs Neue den colorimetrischen Werth des Filtrats. Die mitgetheilten Analysen gaben bei demselben Präparat übereinstimmende Resultate, doch fehlen Control-Analysen nach anderen Methoden. Die colorimetrische Bestimmung ist eine Rest-Methode mit einem unverhältnissmässig grossen Multiplikator, da sie nur mit bedeutend verdünnten Flüssigkeiten arbeiten kann. Gaanz abgesehen davon kann sie für pharmaceutische Zwecke nicht in Betracht kommen, weil sie einen kostbaren, für quantitative Bestimmungen eingerichteten Spectral-Apparat und grosse Uebung in der Behandlung desselben verlangt.

Vulpius[4] benutzt denselben chemischen Process, Abscheidung der äquivalenten Menge Kupfer durch das metallische Eisen des Ferrum reductum in einer ihrem Gehalt nach bekannten Lösung von Kupfersulfat und O. Willner[5] in Stockholm die analoge Fällung einer Quecksilberchlorid-Lösung und massanalytische Bestimmung des gelösten Eisenchlorürs mit Kalium-Permanganat.

---

1) Pharmaceutische Zeitung 1877. S. 279.

2) Pharmaceutische Zeitschrift für Russland Bd. 17, S. 617, im Auszug in dem Jahresbericht über die Fortschritte der Pharmacognosie etc. von Dragendorff 1878, S. 288.

3) Zeitschrift für analytische Chemie 1879, S. 44.

4) Archiv der Pharmacie 1879, Band 215, S. 508.

5) Pharmaceutische Zeitung 1880, S. 705.

Diese letztere Methode hat Aufnahme in die zweite Auflage der deutschen Pharmacopöe gefunden. Es dürfte für ihre Ausführung und für die Beurtheilung der Gesichtspunkte, welche zu einer fast völligen Umgestaltung des Artikels „Ferrum reductum“ geführt haben, die Mittheilung der betreffenden Vorarbeiten von Interesse sein. Der Wortlaut des betreffenden Artikels folgt nachstehend.

„Ferrum reductum. Ein graues, glanzloses Pulver, welches vom Magnet angezogen wird und beim Erhitzen unter Verglimmen in schwarzes Eisenoxyduloxyd übergeht.“

„2 g. des Präparats seien in 30 g. einer erwärmten Mischung aus gleichen Theilen Salzsäure und Wasser vollständig oder fast vollständig löslich unter Entwicklung eines Gases, welches ein mit Silbernitratlösung (1 = 2) benetztes Papier weder sofort gelb noch braun färben darf. Der unlösliche Rückstand darf nicht mehr als 0,02 g. betragen.“

„0,3 g. werden mit 50 g. Quecksilberchlorid-Lösung unter Ausschluss der Luft während einer Stunde im Wasserbade digerirt, dann nach dem Erkalten mit Wasser zu 100 C.C. ergänzt und nach dem Mischen zum Absetzen hingestellt. 25 C.C. der klaren Flüssigkeit dürfen nicht weniger als 38 C.C. der Kalium-Permanganat-Lösung, (1 C.C. = 0,001772 g. Fe), zur Oxydation verbrauchen. Dies entspricht 89,75 Procent metallischen Eisens.“

Ferrum reductum ist in seiner besten Qualität hellgrau und kann ein sehr feines Pulver nicht genannt werden, denn seine kleinsten Theilchen lassen sich mit dem blossen Auge unterscheiden. Es verglimmt beim Erhitzen nicht zu rothem Eisenoxyd, sondern zu schwarzem Eisenoxyduloxyd, abgesehen von dem Eisenoxyd, welches die an metallischem Eisen minderhaltigen Handelssorten in nicht unbedeutender Menge enthalten. Die früher geforderte Geruchlosigkeit des beim Lösen in Salzsäure sich entwickelnden Wasserstoffgases wurde dahin präcisirt, dass dieses Gas keine sofortige Einwirkung auf ein mit einer 50procentigen Silber-Nitrat-Lösung benetztes Papier ausüben dürfe. Eine solche Lösung ist für Spuren von Schwefelwasserstoff weniger empfindlich, wie Bleiacetatlösung.

Der medicinische Werth des Präparats ist bedingt durch seinen Gehalt an metallischem Eisen. Eine kritische Prüfung der für diese Bestimmung vorgeschlagenen Methoden stand daher in erster Linie.

Die von der ersten deutschen Pharmacopöe vorgeschriebene Prüfung mit Bromwasser, sowie jene mit Jod und Jodkalium sind

völlig unsicher und ziehen nur die untere Grenze des Präparats an metallischem Eisen. Die von der Commission des deutschen Apotheker-Vereins vorgeschlagenen Gewichtsverhältnisse, nach welchen 0,5 g. Ferrum reductum mit einer Lösung von 1,1 g. Jod, 1,1 g. Jodkalium und 25 g. Wasser zwei Stunden digerirt werden und dabei alles Jod verbrauchen sollen, setzen die untere zulässige Grenze des Gehalts an metallischem Eisen bereits auf 48,5 Procent herab, was eine viel zu geringe Forderung ist. Das Gleiche gilt von anderen, in ihren Gewichtsverhältnissen geradezu verfehlten Vorschlägen bezüglich der Anwendung von Bromwasser, ganz abgesehen davon, dass die allerdings nicht genau bekannte Wechselwirkung zwischen dem angewandten Brom und den im Präparat enthaltenen Oxydationsstufen des Eisens nicht in Rechnung gezogen wird.

Dies gilt in noch erhöhterem Grade von der Wirkung des Eisenchlorids auf das Präparat. Hier gehen neben der Einwirkung des metallischen Eisens wechselnde Mengen Eisenoxyd in Lösung. Die Resultate sind bei demselben Präparat verschieden je nach der Temperatur und Länge der Zeit. Bei Präparaten, welche von verschiedenen Seiten bezogen worden waren, sah der in Eisenchlorid unlösliche Rückstand bald schwarz, bald röthlich, bald roth aus. Es gestattet daher auch die Messung des Wasserstoffs, welcher sich bei der Lösung des Präparats in Salzsäure entwickelt, keinen zuverlässigen Schluss auf den Gehalt an metallischem Eisen, da je nach der grösseren oder geringeren Menge des vorhandenen Eisenoxyds ein Theil des Wasserstoffs zur Reduction des Eisenchlorids verbraucht werden wird. Aus demselben Grunde ist die gegenwärtig noch vorgeschriebene Prüfung mit Rhodankalium auf einen Gehalt des Präparats von Eisenoxyd völlig werthlos.

Zur quantitativen Bestimmung des metallischen Eisens blieben daher von den vorgeschlagenen Methoden nur jene von Vulpius und Wilner als brauchbar übrig. Eine eingehende vergleichende Prüfung derselben an einer Anzahl verschiedener Handelssorten führte zur Bevorzugung der letzteren Methode.

Vulpius löst 5 g. krystallisirtes reinstes Kupfersulfat in 25 C.C. Wasser, fügt ein Gramm des zu prüfenden Ferrum reductum und zwei Tropfen verdünnte Schwefelsäure hinzu und lässt eine Stunde lang unter häufigem Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Die dem vorhandenen metallischen Eisen entsprechende Kupfermenge wird gefällt, die vorhandenen Oxyde des Eisens bleiben unverändert.

Er filtrirt dann in ein genau gewogenes, völlig trocknes Kölbchen von ungefähr 75 C.C. Inhalt, wäscht den Rückstand aus und fällt in dem Filtrat den Rest des vorhandenen Kupfers mit Ferrum pulveratum aus, dessen Eisengehalt durch Kalium-Permanganat bestimmt ist und dessen in Salzsäure unlöslichen Bestandtheile in der Regel ein Procent nicht zu überschreiten pflegen. Nach einer Stunde hat sich bei mässiger Wärme alles Kupfer abgeschieden, die Flüssigkeit hat ihre blaue Farbe verloren. Durch Zusatz von 5 g. reiner concentrirter Schwefelsäure und Erhitzen bis zum Kochen wird das überschüssig zugesetzte Eisen gelöst, während das fein zertheilte Kupfer zurückbleibt. Dieses setzt sich rasch ab, es kann durch wiederholtes Decantiren mit heissem Wasser leicht ausgewaschen werden und nach auf einander folgenden Auffüllen mit Alkohol und Aether im Kölbchen selbst rasch getrocknet und gewogen werden.

Diese Methode ist unter Beobachtung gewisser Vorsichtsmaassregeln exact, sie giebt gut übereinstimmende Resultate nnd ist verhältnissmässig rasch ausführbar. Sie wird wesentlich vereinfacht, wenn an Stelle der gewichts-analytischen Bestimmung des Kupfers jene durch Maass-Analyse tritt; die de Haen'sche Methode der Bestimmung des Kupfers durch Jodkalium giebt hier in schwefelsaurer Lösung des Kupfers und bei Abwesenheit von Ferrisalzen befriedigende Resultate. Aber auch in dieser Modification erfordert die Methode eine Filtration und das Auswaschen eines Niederschlags und bleibt ein Rest-Methode.

Bei ihrer Prüfung stellte sich zunächst heraus, dass die erste Fällung des Kupfers ohne Erwärmen geschehen muss, wie dies Vulpius vorschreibt. Beim Erwärmen im Wasserbade wirkt auch Eisenoxyduloxyd auf das Kupfersulfat und schlägt Kupferoxyd nieder. Es ist dann das in Lösung bleibende Kupfer nicht mehr das Maass für das vorhandene Eisen.

So gab in dem einen Falle die Bestimmung des Eisens durch Fällung der Kupfersulfatlösung bei gewöhnlicher Temperatur 67,2 % metallisches Eisen, nach dreistündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur 67,8 %, nach längerem Erhitzen im Wasserbade 74,05 % und 79,74 % Eisen.

Bei einem Control-Versuch mit auf nassem Wege dargestellten und getrockneten Eisenoxyduloxyd, dem Ferrum oxydulatum nigrum der früheren Pharmacopöen, entsprach das bei gewöhnlicher Temperatur gefällte Kupfer 3,62 % Eisen, nach Digestion bei 100° aber

14,22 % Eisen. Das gefällte und vollständig ausgewaschene Kupfer gab an kalte Salzsäure Kupferoxyd ab.

Die von Wilner in Stockholm empfohlene Methode der Behandlung des Ferrum reductum mit Quecksilberchloridlösung und direkter Bestimmung des entstandenen Eisenchlorürs durch Kalium-Permanganat führt rascher und sicherer zum Ziel. Die Quecksilberchlorid-Lösung wird durch die vorhandenen Eisenoxyde nicht beeinflusst, es löst sich nur das metallische Eisen als Eisenchlorür auf.

0,3 g. Ferrum reductum erfordern 50 C.C. einer Quecksilberchlorid-Lösung, welche 54,2, $^1/_5$ Molecül, im Liter enthält = 2,71 g. $HgCl^2$ oder es werden 2,5 g. $HgCl^2$ abgewogen, welche auch noch mehr als ausreichend sind. Das Quecksilber wird als solches und, wie es scheint, auch zum Theil als Quecksilberchlorür gefällt.

Die Operation wird am besten in einem Kölbchen ausgeführt, welches bis zu einer Marke im Halse 100 C.C. fasst und mit einem doppelt durchbohrten Stopfen versehen ist, durch welchen man einen langsamen Kohlensäurestrom eintreten lässt. Der Inhalt des Kölbchens wird während einer Stunde im Wasserbade digerirt und nach dem Erkalten mit destillirtem Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Der Niederschlag setzt sich gut ab. Die klare Flüssigkeit kann nun ohne Filtration abgegossen oder mit einer Pipette herausgehoben werden. Selbst in dem Fall, dass die Flüssigkeit noch opalisirte, würde die Richtigkeit der Analyse nicht gefährdet werden. Es werden mit einer Voll-Pipette 25 C.C. herausgehoben, die Flüssigkeit dann mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuert und aus einer Bürette Kalium-Permanganat-Lösung von bekanntem Gehalt bis zum Eintritt einer schwachen Röthung hinzugefügt. Die Anzahl der verbrauchten Kubikcentimeter, mit vier multiplicirt, entspricht in ihrem Kalium-Permanganat-Gehalt dem metallischen Eisen der zum Versuch abgewogenen Menge, hier 0,3 g. Ferrum reductum. Die Resultate sind übereinstimmend.

Um feste Anhaltspunkte für die Forderungen zu gewinnen, welche an das in die Pharmacopöe aufzunehmende Präparat bezüglich seiner Beschaffenheit und seines Gehalts an metallischem Eisen zu stellen sind, wurden eine Anzahl Handelssorten aus verschiedenen Bezugsquellen untersucht.

I. Ferrum reductum aus der Frankfurter Gold- und Silber-Scheideanstalt, mit 95 % bezeichnet.

Hellgraues, feines Pulver, mit weissen, glänzenden Partikeln untermischt, magnetisch, verglimmt beim Erhitzen zu schwarzem Eisenoxyduloxyd. 2 g. lösen sich leicht bis auf einen kaum nennenswerthen Rückstand in 15 g. Salzsäure und 15 g. Wasser. Das Gas war geruchlos, bräunte weder mit Blei-, noch mit Kupferlösung benetztes Papier und färbte mit concentrirter Silber-Nitrat-Lösung, — gleiche Theile Silber-Nitrat und Wasser —, betupftes Papier erst nach längerer Zeit schwach gelb. Die Lösung des Eisens in Salzsäure enthielt, wie zu erwarten war, keine Spur Eisenchlorid.

a) Bestimmung der Gesammtmenge des Eisens.

1) 0,372 g. gaben in schwefelsaurer Lösung mit Kalium-Permanganat titrirt 0,366 g. = 98,54 % Eisen.

2) 0,136 g. gaben 98,48 % Eisen.

3) 0,1365 g. in Salzsäure gelöst, mit Kaliumchlorat oxydirt und mit Jodkalium reducirt gaben 98,75 % Eisen.

b) Bestimmung des vorhandenen metallischen Eisens.

1) 1 g. Ferrum reductum, mit 30 g. einer schwach basischen Eisenchlorid-Lösung längere Zeit geschüttelt, liess 7,43 % eines bei 100° C. getrockneten Rückstands.

2) 0,5 g. Ferrum reductum, 1,1 g. Jod, 1,1 g. Jodkalium und 25 C.C. Wasser gaben nach kurzem Erwärmen eine völlig farblose Lösung.

3) 1,342 g. wurden mit 60 C.C. einer Kupfersulfat-Lösung (1 C.C. = 0,03118 g. Cu) in einer 100 C.C.-Flasche bei gewöhnlicher Temperatur und Ausschluss der atmosphärischen Luft unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Nach einer Stunde wurde bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt und gut durchgeschüttelt. Nach dem Absetzen wurden je dreimal 25 C.C. herausgenommen und nach Zusatz von Jodkalium im Ueberschuss, mit Natrium-Thiosulfat das ausgeschiedene Jod gemessen.

In zwei Versuchen wurden 19,7 C.C., im dritten 19,6 C.C. der Natriumthiosulfat-Lösung verbraucht. 1 C.C. derselben = 0,0062 g. Cu. Daraus berechnen sich 0,4867 g. Cu. 60 C.C. der angewandten Kupfersulfatlösung enthalten 1,8708 g. Cu, davon abgezogen

0,4867 g. Cu, bleiben 1,3841 g. Cu übrig, welche entsprechen 1,2206 g. Fe = 90,95 % Fe.

4) 0,258 g. Ferrum reductum wurden mit 50 C.C. der oben erwähnten Quecksilberchlorid-Lösung in beschriebener Weise behandelt und endlich zu 100 C.C. verdünnt. 30 C.C. der klaren Flüssigkeit bedurften in zwei Versuchen 20,2 C.C. der Kalium-Permanganat-Lösung (1 C.C. = 0,003488 g. Fe). Dies entspricht 0,2347 g. = 90,98 % Fe.

II. Ferrum reductum aus der gleichen Bezugsquelle mit 60—70 % Eisen bezeichnet.

Ein hellgraues, dichtes, mit glänzenden Partikeln durchsetztes Pulver, magnetisch, verglimmt zu Eisenoxyduloxyd, löst sich schon in der Kälte in verdünnter Salzsäure bis auf einen geringen Rückstand. Das Gas besass einen schwachen Geruch, färbte Silberlösung schwach gelb und bräunte Kupfer- und Bleilösung.

Analytische Daten folgen in der Tabelle.

III. Ferrum reductum von Trommsdorff in Erfurt bezogen, als purissimum bezeichnet.

Dunkelgraues, mit glänzenden Punkten durchsetztes Pulver, verglimmt zu Eisenoxyduloxyd, magnetisch, löst sich in der Kälte vollständig in Salzsäure. Das Gas ist geruchlos und färbt weder Kupfer-, noch Blei- oder Silberlösung.

IV. Ferrum reductum aus derselben Bezugsquelle mit 90—95 % bezeichnet.

Dunkelgraues Pulver mit dem gleichen Verhalten des vorstehenden purissimum.

V. Ferrum reductum aus derselben Bezugsquelle mit 60—70 % bezeichnet.

Dunkelgraues, dichtes, fast glanzloses Pulver, verglimmt zu Eisenoxyduloxyd und löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in Salzsäure bis auf einen mässigen Rückstand. Gas schwach riechend, Silberlösung wird sehr schwach gelb, Kupferlösung schwach, Bleilösung stark gebräunt.

1) 0,5 g. Ferr. red., 1,1 g. Jod, 1,1 g. Jodkalium und 25 C.C. Wasser gaben nach dem Digeriren eine Lösung, welche kein freies Jod enthielt.

2) 1 g. mit 30 g. Liquor ferri sesquichlorat. behandelt, hinterliess 0,3368 g. = 33,68 % eines schwarzen Rückstands, welcher bei Luftabschluss in Salzsäure gelöst, 0,2284 g. FeO und 0,1083 g. Fe^2O^3 enthielt.

3) Die Gesammtmenge des Eisens betrug in zwei Versuchen 86,84 und 86,67 % Eisen.

4) Bei der Bestimmung des metallischen Eisens mit Quecksilberchlorid-Lösung wurden in zwei Versuchen 67,2 und 67,5 % Eisen erhalten.

5) Die Bestimmung des Eisens mit Kupfersulfat-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur gab 67,2 % Eisen.

VI. Ferrum reductum aus Darmstadt bezogen.

Dunkelgraues Pulver, fast glanzlos, voluminös, lässt mit bewaffnetem Auge noch viel unverändertes rothes Eisenoxyd erkennen, löst sich bei gewöhnlicher Temperatur sehr unvollständig und auch in der Wärme nicht vollständig und nur langsam in verdünnter Salzsäure. Gas geruchlos, es färbt weder Silber- noch Kupfer- oder Bleilösung. Der in Eisenchloridlösung unlösliche Rückstand sieht röthlich aus.

VII. Ferrum reductum aus Dresden bezogen, als Pharmacop. germ. par. bezeichnet.

Schweres, grobes, hellgraues Pulver, welches glänzende Partikel erkennen lässt, verglimmt zu Eisenoxyduloxyd, löst sich ohne Rückstand in Salzsäure, das Gas riecht schwach, färbt aber stark Silber-, Kupfer- und Bleilösung.

VIII. Ferrum reductum aus derselben Quelle als Pharm. danic. p. bezeichnet.

Dunkelgraues Pulver, lässt glänzende Theilchen erkennen, verglimmt zu Eisenoxyduloxyd, löst sich bis auf einen sehr geringen Rückstand in Salzsäure, Gas riecht schwach, Kupfer-, Blei- und Silberlösung werden stark gefärbt.

IX. Ferrum reductum von Rundspaden in Hameln bezogen.

Dunkelgraues mit glänzenden Lamellen untermischtes Pulver, schwer, verglimmt zu Eisenoxyduloxyd, löst sich langsam und ohne jeden Rückstand in verdünnter Salzsäure und noch langsamer in verdünnter Schwefelsäure. Es scheint daher bei hoher Temperatur reducirt zu sein. Gas geruchlos, färbt weder Silber-, noch Kupfer-, noch Bleilösung.

Die Gesammtmenge des Eisens betrug 97,12 %, die Menge des vorhandenen metallischen Eisens in zwei Versuchen 92,36 % und 92,69 %.

Die Resultate der Untersuchung sämmtlicher Präparate sind in der Tabelle auf Seite 33 übersichtlich zusammengestellt.

Diese Zusammenstellung der Resultate dürfte vollständig zur Motivirung der Fassung des Artikels Ferrum reductum in der neuen Ausgabe der deutschen Pharmacopöe ausreichen.

Von allen zur Prüfung des Präparats auf seinen Gehalt an metallischem Eisen vorgeschlagenen Methoden sind nur jene von Vulpius und Wilner als exacte und zuverlässige zu bezeichnen. Für die Aufnahme der letzteren Methode gab der Umstand den Ausschlag, dass sie eine directe Bestimmung des Eisens gestattet, keine Filtration nothwendig macht und daher leicht und rasch ausführbar ist. Die Methode von Vulpius mit der von mir vorgeschlagenen Modifikation der Bestimmung des Kupfers auf maassanalytischem Wege giebt gleich gute und völlig übereinstimmende Resultate.

Die vorgeschlagenen Prüfungen mit Jod und Jodkalium lassen das Präparat No. I. aus Frankfurt und No. IX. aus Hameln mit mehr als 90 % metallischem Eisen gleichwertig erscheinen mit den Präparaten V. und VII., welche nur 67 und 61 % Eisen enthalten. Die Behandlung mit Eisenchloridlösung misst bis zu einer gewissen Grenze das vorhandene Eisenoxyd mit, während Eisenoxydul und Eisenoxyduloxyd nicht aufgenommen wird, wie aus den erhaltenen Zahlen hervorgeht, von denen jene, welche die berechnete Menge von Eisenoxyduloxyd ausdrücken, nur in einem sehr losen Zusammenhang mit den direkt durch den Versuch gefundenen unlöslichen Rückständen stehen. Diese können, wie bei No. V., trotz längerer Behandlung mit Eisenchloridlösung auch noch metallisches Eisen, in diesem Falle 6 %, enthalten. Die letztere Prüfung gestattet daher

Bezugsquelle und Bezeichnung des Präparats Seitens derselben.	Gesammtmenge des Eisens.		In Fe^2Cl^6 unlöslich.	Metallisches Eisen bestimmt mit		Eisen als Oxyde.	Eisen berechnet als Fe^3O^4.	Färbung durch das Gas			Geruch des Gases.
				$CuSO^4 + 5H^2O$.	$HgCl^2$.			Cu.	Pb.	Ag.	
I. Frankfurt a/M. 95 %.	Mit $KMnO^4$ bestimmt do. Mit KJ best.	98,54 % 98,48 - 98,75 -	7,43 %	90,95 %	90,98 %	7,63 %	10,53 %	0	0	schwach gelblich nach länger. Zeit	geruchlos
II. Frankfurt a/M. 60—75 %.	Mit $KMnO^4$ bestimmt	89,40 -	35,8 -	—	64,22 -	25,18 -	34,77 -	bräunlich	bräunlich	schwach gelb	unbedeutend
III. Erfurt, purissimum	do.	95,60 -	16,35 -	—	82,09 -	13,51 -	18,65 -	0	0	0	geruchlos
IV. Erfurt, 90 bis 95 %.	do.	90,56 -	26,35 -	—	73,71 -	16,85 -	23,26 -	0	0	0	do.
V. Erfurt, 60 bis 70 %.	do. Mit KJ bestimmt	86,84 - 86,67 -	33,68 -	67,20 -	67,20 -	19,37 -	26,74 - direct gefund. 22,84 % FeO 10,83 % Fe^2O^3	schw. Färbung	starke Färbung	geringe Färbung	unbedeutend
VI. Darmstadt	Mit $KMnO^4$ bestimmt	94,45 -	12,05 -	—	76,11 -	18,43 -	25,44 %	0	0	0	geruchlos
VII. Dresden, Pharmacop. germ. parat.	do.	85,51 -	40,25 -	—	52,80 -	32,71 -	45,16 -	starke Färbung	starke Färbung	starke Färbung	unbedeutend
VIII. Dresden, Pharmacop. dan. parat.	do.	91,42 -	35,25 -	—	61,49 -	29,93 -	41,33 -	do.	do.	do.	do.
IX. Hameln von Rundspaden	do.	97,12 -	7,42 -	—	92,69 - 92,36 -	4,76 -	5,30 -	0	0	0	geruchlos.

gar keinen sichern Schluss auf den Gehalt des Präparats an metallischem Eisen.

Da mehrere Fabriken chemisch-pharmaceutischer Präparate ein Ferrum reductum mit mehr als 90 % metallischem Eisen liefern, so hielt man eine derartige Forderung an den Gehalt des officinellen Präparats für berechtigt.

Mittheilungen aus dem Universitäts-Laboratorium zu Halle a/S.

Von Prof. Ernst Schmidt.

I. Ueber das Vorkommen kohlenstoffreicher, freier Fettsäuren in pflanzlichen Fetten.

Von Ernst Schmidt und H. Roemer.

In der jüngsten Zeit hat zunächst von der Becke[1] und später von Rechenberg[2] auf das Vorkommen kleiner Mengen von freien Fettsäuren in den normalen pflanzlichen Fetten aufmerksam gemacht; als Ergänzung zu jenen Mittheilungen mag die nachstehende Notiz dienen, welche das Vorkommen relativ grosser Mengen kohlenstoffreicher, freier Fettsäuren in dem Fette der Kokkelskörner, der Muskatbutter und dem Lorbeerfette erörtern soll.

Fett der Kokkelskörner.

Bei Gelegenheit der Versuche, welche der eine von uns (R.) anstellte, um die in den Kokkelskörnern nach den Angaben von Pelletier und Couerbe[3] und von Steiner[4] enthaltenen Alkaloïde zu isoliren, wurde unsere Aufmerksamkeit auf die grossen Mengen eines weissen, talgartigen, stark sauer reagirenden Fettes gelenkt, welche sowohl beim Auspressen der zerkleinerten Früchte, als auch beim Auskochen derselben mit salzsäurehaltigem Wasser resultirten. Dieses Fett ist schon wiederholt der Gegenstand von Untersuchungen gewesen; aus keiner der darüber vorliegenden Mittheilungen geht jedoch mit Sicherheit hervor, worin die Ursache der stark sauren

---

1) Zeitschr. f. anal. Ch. 19, 297.
2) Journ. f. pract. Ch. 132, 519.
3) Annal. d. Ch. 10, 181.
4) Bot. Jahresb. 1879, 632.

Reaction desselben zu suchen ist. Zwar giebt Francis[1] an, dass das Fett der Kokkelskörner ausser dem Glycerid der Stearophansäure auch freie Stearophansäure in geringer Menge enthalte, jedoch enthält die bezügliche Arbeit keinerlei experimentelle Beweise dieser Behauptung. Ebensowenig findet sich in der Literatur ein positiver Nachweis, dass die von Francis als Stearophansäure und von Crowder[2] als Bassiasäure beschriebene Fettsäure des Kokkelskörnerfettes mit der Stearinsäure identisch ist. Die Mittheilungen von Heintz[3] über die Identität von Stearophansäure und Stearinsäure beziehen sich nur auf die kohlenstoffreichste Fettsäure des Menschenfettes, welche von jenem Forscher anfänglich mit dem Namen Stearophansäure bezeichnet war.

Die Gesammtmenge an Fett, welche die von uns verarbeiteten Kokkelskörner enthielten, betrug 23,6 %, die Menge der darin vorkommenden freien Fettsäuren 9,2 %. Die Trennung der freien Fettsäuren von den gleichzeitig vorhandenen Glyceriden lässt sich leicht derartig bewerkstelligen, dass man die heisse alkoholische Lösung des Gemisches mit alkoholischer Baryumacetatlösung im Ueberschusse versetzt und damit einige Zeit erwärmt. Der nach dem Erkalten gesammelte und hierauf getrocknete Niederschlag liefert nach wiederholtem Auskochen mit Petroleumäther alsdann einen Rückstand, welcher im Wesentlichen aus den Baryumsalzen der ursprünglich im freien Zustande vorhandenen, kohlenstoffreichen Fettsäuren besteht. Das aus diesen Baryumsalzen durch Kochen mit Salzsäure wieder abgeschiedene, etwa 39 % des Rohfettes betragende Säuregemisch, schmolz bei 66—68 ° C.; dasselbe bestand somit wohl mit Wahrscheinlichkeit nahezu aus Stearinsäure (Schmelzpunkt 69,2 ° C.). In der That gelang es auch ohne erhebliche Schwierigkeit nahezu die Gesammtmenge des Rohproductes durch Umkrystallisation aus Eisessig oder aus Alkohol, durch Destillation im luftverdünnten Raume (bei 100 Mm. Druck lag der Siedepunkt fast constant bei 286 bis 288 ° C.) und durch partielle Fällung mittelst Baryumacetat nach der Methode von Heintz, in eine Säure überzuführen, welche sich durch ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften als reine Stearinsäure kennzeichnete.

---

1) Chem. Centr.-Bl. 1842, 671.
2) Chem. Centr.-Bl. 1853, 2.
3) Kopp-Will, Jahresb. V, 516.

Die Analyse der scharf bei 69,2 °C. schmelzenden Säure lieferte folgende Zahlen:

1) 0,2395 g. Substanz ergab 0,6675 g. CO^2 und 0,2783 g. H^2O.
2) 0,2287 - - -. 0,6363 - CO^2 - 0,2630 - H^2O.

Berechnet für		Gefunden	
$C^{18}H^{36}O^2$		1.	2.
C	76,05	76,01	75,87
H	12,67	12,90	12,77.

Die Identität dieser im freien Zustande, sowohl in den Kernen, als auch in den Schalen der Kokkelskörner enthaltenen Säure mit der Stearinsäure hat der eine von uns (R.)[1] weiter durch einen Vergleich der beiderseitigen Baryumsalze und der Methyl- und Aethyläther constatirt. Das Gleiche gilt für die entsprechende, aus den Glyceriden der Kokkelskörner durch Verseifung abgeschiedene, von Francis als Stearophansäure, von Crowder als Bassiasäure bezeichnete Fettsäure.

Ausser freier Stearinsäure enthalten die Kokkelskörner noch geringe Mengen anderer kohlenstoffreicher, freier Fettsäuren, welche jedoch nicht vollständig von einander getrennt werden konnten. Durch partielle Fällung mit Baryumacetat und wiederholte Umkrystallisation der aus den einzelnen Fractionen abgeschiedenen Fettsäuren wurden im Wesentlichen zwei Producte erhalten, die trotz der Constanz ihrer Schmelzpunkte — das eine schmolz bei 56,5 °C., das andere bei 32 °C. — sich bei der weiteren Prüfung nicht als chemische Individuen erwiesen.

Als nahezu reine Stearinsäure ergab sich auch ein aus Kokkelskörnern dargestelltes Product, welches unter dem Namen „Menispermin“ im Handel bezogen war.[2] Dieses sogenannte Menispermin, in welchem wir, dem Namen nach zu urtheilen, ein Alkaloïd der Kokkelskörner vermutheten, bildete eine perlmutterglänzende, blättrig-krystallinische, bei 67—68 °C. schmelzende, stickstofffreie Masse, aus welcher durch Umkrystallisiren aus Eisessig oder aus Alkohol jedoch nur ein Körper resultirte, der in seinen Eigenschaften und in seiner Zusammensetzung genau mit der Stearinsäure übereinstimmte.

---

1) Inauguraldissertation Jena 1882.

2) Als wesentlich verschieden von obigem Menispermin stellte sich ein aus Menispermum canadense dargestelltes Product gleichen Namens heraus, welches mir kürzlich von Hrn. Dr. Schuchardt in Görlitz übermittelt wurde. S.

Die Analysen des sogenannten Menispermins ergaben folgende Zahlen:

1) 0,225 g. Substanz lieferte 0,625 g. CO^2 und 0,259 g. H^2O.
2) 0,2475 - - - 0,6895 - CO^2 - 0,2905 - H^2O.

Berechnet für $C^{18}H^{36}O^2$		Gefunden 1.	2.
C	76,05	75,75	75,97
H	12,67	12,78	13,04.

Muskatbutter.

Aus käuflicher Muskatbutter können nach dem im Vorstehenden angedeuteten Verfahren ebenfalls 3 — 4 % freier Fettsäuren isolirt werden, welche im Wesentlichen aus Myristicinsäure, gemischt mit einer geringen Menge einer dem Anschein nach mit der Stearinsäure identischen Säure, bestehen. Auf das Vorkommen ersterer Säure in den Muskatnüssen, und zwar in dem ätherischen Oele derselben, ist bereits von Flückiger[1] aufmerksam gemacht worden.

Die Trennung der freien Rohfettsäuren der Muskatbutter geschah nach den Angaben von Krafft[2] durch fractionirte Destillation im luftverdünnten Raume. Die Hauptmenge derselben ging hierbei, bei einem Drucke von 100 Mm., gegen 248 ° C. über, und nur erst gegen Ende der Destillation stieg der Siedepunkt bis gegen 285 ° C. Der bei 248 ° C. siedende Antheil des Destillats konnte ohne Schwierigkeit durch Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol in ein bei 53 — 54 ° C. schmelzendes Product übergeführt werden, dessen Eigenschaften und Zusammensetzung vollständig mit der der Myristicinsäure übereinstimmen.

Die Analyse dieser Säure lieferte folgende Zahlen:

1) 0,182 g. Substanz lieferte 0,4899 g. CO^2 und 0,2012 g. H^2O.
2) 0,229 - - - 0,618 - CO^2 - 0,258 - H^2O.

Berechnet für $C^{14}H^{28}O^2$		Gefunden 1.	2.
C	73,68	73,40	73,60
H	12,28	12,28	12,51.

Aus den höher siedenden Antheilen des Rohproductes konnte durch partielle Fällung mit Baryumacetat und Umkrystallisation der

1) N. Rep. d. Pharm. 23, 117.
2) Ber. d. d. chem. Ges. XII, 1688.

aus den Einzelfractionen wieder abgeschiedenen Fettsäuren, eine bei etwa 68° C. schmelzende Verbindung isolirt werden, welche nach ihren Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung wohl als Stearinsäure anzusprechen sein dürfte.

Die Analyse dieser Säure ergab folgende Daten:

0,178 g. Substanz lieferte 0,494 g. CO^2 und 0,204 g. H^2O.

Berechnet für $C^{18}H^{36}O^2$		Gefunden
C	76,05	75,69
H	12,67	12,73.

Ob in der Muskatbutter auch freie Fettsäuren vorkommen, welche dem Kohlenstoffgehalte nach zwischen der Myristicinsäure und der Stearinsäure liegen, haben wir nicht entscheiden können.

Lorbeerfett.

Das käufliche, durch warmes Auspressen der Früchte von Laurus nobilis gewonnene Lorbeerfett, enthält nur sehr geringe Mengen freier Fettsäuren; wesentlich reicher daran ist dagegen die Masse, welche durch Ausziehen der getrockneten Lorbeeren mit heissem, starkem Alkohol, Abdestilliren des Lösungsmittels und Waschen des Rückstandes mit heissem Wasser resultirt. Die Hauptmenge der aus letzterem Producte nach dem im Vorstehenden angegebenen Verfahren isolirten freien Fettsäuren, deren Menge 2—3% von den angewendeten Lorbeeren betrug, destillirte bei einem Drucke von 100 Mm. zwischen 260 und 265° C. über; erst gegen Ende der Destillation stieg der Siedepunkt auf etwa 290° C. Trotz des ziemlich constanten Siedepunktes, welchen der Hauptantheil dieses Destillats zeigt, scheint derselbe doch aus einem Gemenge verschiedener Fettsäuren zu bestehen, deren vollständige Trennung bisher ohne Erfolg versucht wurde. Nach wiederholter fractionirter Fällung mittelst Baryumacetat und sehr häufigem Umkrystallisiren der hierdurch gewonnenen Einzelfractionen, resultirte schliesslich eine nicht unbeträchtliche Menge einer zwischen 60 und 62° C. schmelzenden Säure, deren Analysen Zahlen lieferten, die nahezu mit der Zusammensetzung der Palmitinsäure übereinstimmen. Wir sind jedoch weit entfernt hiernach jene Säure schon als Palmitinsäure ansprechen zu wollen, umsomehr als wir häufig auffallend constant schmelzende Verbindungen unter den Händen hatten, die bei wiederholter partieller Fällung sich als Gemische verschiedener Individuen herausstellten.

Bildung von Glaubersalz in Mauerziegeln.

Von G. Christel in Düsseldorf.

Das Effloresciren von Soda aus feuchten Mauern ist gerade keine seltene Erscheinung. Sie tritt gewöhnlich dann ein, wenn zwischen dem Kalk des Mörtels und dem kieselsauren Natrium bezw. Chlornatrium eine Wechselwirkung stattfand, wobei atmosphärische Kohlensäure aufgenommen wird. Anders ist die Zersetzung, wenn Schwefelsäure sich gebildet hat und an dem Processe sich betheiligt. Das Auftreten derselben, welches wiederholt beobachtet wurde, sowie namentlich die damit zusammenhängenden innern Zersetzungsprocesse haben nicht nur ein chemisches Interesse, sondern verdienen auch die Beachtung der Architekten.

Bei einem in neuerer Zeit beliebt gewordenen Baustile werden die Mauern fertiger Gebäude nicht mit einem Ueberzuge (Verputz) versehen, sondern bleiben dauernd im Rohbau stehen. Man wählt zu diesem Zweck sorgfältig geformte und gebrannte Ziegel; die Verbindungsstellen werden sauber ausgefugt. Unter diesen Voraussetzungen kann ein nackter Ziegelbau ohne jeden Ueberzug und anderweitigen decorativen Schmuck auf den Beschauer einen günstigen Eindruck machen. Es war mir auffallend, dass die Mauern solcher Gebäude unter gewissen von Witterungszuständen abhängigen Bedingungen sich mit einem schneeweissen Ueberzuge bekleiden. Wenn diese Erscheinung schon bei neuen Wohngebäuden, die in der gedachten Art aufgeführt sind, schwerlich erwünscht ist, so gereicht sie grossartigen Bauwerken von monumentalem Charakter, wie beispielsweise der in der Stadt Düsseldorf im edelsten Stile neuerbauten Johanneskirche zu einer sehr zweifelhaften Zierde. Das Krystallmehl, welches aus solchen Mauern auswittert, ist blendend weiss und überzieht grosse Flächen mit einem fast continuirlichen Ueberzuge. Die Erscheinung tritt nur zu gewissen Zeiten auf und steht in enger Beziehung zu dem Feuchtigkeitsgehalte der Atmosphäre und zu der Temperatur. Der Monat Januar 1882, der sich durch eine ziemlich constante um den Gefrierpunkt liegende Temperatur und durch grosse Trockenheit auszeichnete, gab zu ihrer Beobachtung vorzügliche Gelegenheit, so dass im Glanze der Wintersonne die weissen Mauerflächen weithin sichtbar waren. Die in bedeutender Menge auswitternde Salzmasse bestand, wie die chemische Untersuchung ergab, aus fast reinem Natriumsulfat mit Spuren von kohlensaurem Natrium.

Bei der Betrachtung der Ursachen, welche die Bildung dieser Salze muthmasslich veranlassten, dürfte es zweckmässig sein, einen flüchtigen Blick auf das Material zu werfen, aus welchem die Mauerziegel hergestellt werden.

Dieses ist der den diluvialen Ablagerungen angehörende Thon. In Folge der Art und Weise ihrer Entstehung, der Zahl und Menge von fremden Körpern, die sich gemeinschaftlich mit ihnen absetzten, bilden die sedimentären Thone eine ganze Stufenleiter von Reinheitsgraden, auf deren unterster Stufe wir den gewöhnlichen Ziegelthon finden. Als mechanisches Aggregat von Aluminiumsilikaten mit Resten alkalischer Silikate und verschiedenen fremdartigen Körpern fehlen unter den letzten die Eisenverbindungen selten. Tritt unter diesen der Schwefelkies in irgend erheblichen Mengen auf, so wird der Thon zu verschiedenen technischen Verwendungen unbrauchbar.

Es scheint, dass das Material, aus welchem die gedachten Mauerziegel hergestellt wurden, ein solcher Thon war, der bedeutende Mengen von Schwefelkies nebst Resten von kieselsaurem Natrium enthielt. Unter dieser Voraussetzung erklärt sich die Bildung von Schwefelsäure und von schwefelsaurem Natrium ohne Schwierigkeit. Während der dem Brennen der Steine vorhergehenden Operationen des Trocknens u. s. w. wird von dem feinvertheilten Schwefeleisen atmosphärischer Sauerstoff absorbirt und Eisenvitriol und freie Schwefelsäure gebildet. ($FeS^2 + 7O + H^2O = SO^4Fe + SO^4H^2$) die letztere vereinigt sich mit den in den Thonen vorhandenen Alkaliresten — hier mit dem Natrium — und die Bildung von Glaubersalz kommt in der einfachsten Weise zu Stande, wobei die übrigen Bestandtheile des Thones unzersetzt bleiben. Vielleicht wirkt die Schwefelsäure aber auch auf das Aluminiumsilikat ein; in diesem Falle entstehen Alaune auf dieselbe Weise wie bei der Verwitterung des Alaunschiefers. Durch das nachherige Brennen wird das schwefelsaure Aluminium zerlegt, wobei Schwefeldioxyd und Sauerstoff entweichen, während Thonerde und schwefelsaures Natrium zurückbleiben. Aus dem schwefelsauren Eisen entsteht in ganz analoger Weise Eisenoxyd.

Die Möglichkeit anderer Bildungsweisen des Salzes ist nicht ausgeschlossen. Geht man von der Praeexistenz der Schwefelsäure aus, so erscheint die Annahme nicht unberechtigt, dass Gyps oder andere Sulfate mit Natriumverbindungen sich umgesetzt und zu der Bildung von Glaubersalz Veranlassung gegeben haben.

Nach Kerl[1] kann aber auch ein Schwefelgehalt des Brennmaterials (Schwefelkies der Stein- oder Braunkohlen) die Ursache sein zur Bildung von Schwefelsäure. Feichtinger fand in der Auswitterung von Ziegeln, die mit schwefelkieshaltiger Braunkohle gebrannt waren, 41,12 % Natron und 51,98 % Schwefelsäure. — Nach brieflichen Mittheilungen, die mir von der geschätzten Redaction dieser Zeitschrift in freundlichster Weise zugingen, werden Eisenverbindungen, namentlich Ocker und Schwefelkies absichtlich den Thonen zugesetzt, um besondere Farben und Farbenspiele zu erreichen. Ob dies im vorliegenden Falle bei den besagten rothgelben Mauersteinen geschehen, habe ich nicht ermitteln können. — Gelbe Farben erhält man (Dingler's Journ. 178, 194) bei einem Gehalt des Thons an Schwefelkies, Gyps und Bittersalz unter Einwirkung der Reductionsflamme. Nach meiner Meinung ist jedoch die Möglichkeit der Entstehung von efflorescirenden Salzen zu vermeiden, selbst auf Kosten etwa gewünschter Farbennuancen, und zwar desshalb weil die physikalischen Vorgänge im Innern von Dach- und Mauerziegeln, die fortwährend den atmosphärischen und meteorischen Wirkungen ausgesetzt sind, auf die Dauerhaftigkeit und Wetterbeständigkeit von Bauwerken Einfluss ausüben können. Sind lösliche und krystallisirbare Salze vorhanden, und findet beim Witterungswechsel ein Anziehen oder Verdunsten von Feuchtigkeit statt, so können im Innern solcher Massen in Folge der Krystallisationskraft zahlreiche kleine Poren entstehen, und sehr kleine Kanäle, welche die Steine brüchig machen und die Festigkeit solcher Gebäude vermindern. Es geht daraus aufs Neue hervor, dass zur Beurtheilung der Rohstoffe zu diesen und ähnlichen Fabrikaten nicht nur empirische Schätzungen, sondern chemische Untersuchungen wünschenswerth sind. Zweckmässig ist es, wenn beide Hand in Hand gehen. In manchen Industriezweigen macht sich jedoch leider noch immer eine Abneigung gegen die chemische Analyse bemerklich, nicht selten zum grossen Schaden der Betheiligten.

---

1) Muspratts theoretische etc. Chemie.

B. Monatsbericht.

Ueber Tamarinden. — Karl Müller in Heidelberg hat die Tamarinden zum Gegenstand einer sehr eingehenden Untersuchung gemacht, um die Frage zu lösen, ob wir es in den Tamarinden mit einer Droge von constanter oder annähernd constanter Zusammensetzung zu thun haben und ob sich für die hauptsächlichsten Bestandtheile derselben bestimmte Normen aufstellen lassen, die bei Beurtheilung des Werthes von Wichtigkeit sein können.

Eine der älteren, aber oft angezogenen Analysen der Tamarinden ist die von Vauquelin gegebene; er fand in 100 Theilen Zucker 12,5, Gummi 4,7, Pektinsäure 6,2, Citronensäure 9,4, Weinsäure 1,5, Weinstein 3,2, Aepfelsäure 0,4, Pflanzenfaser 31,2, Wasser 30,0. Gorup-Besanez fand noch Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure, jedoch ist anzunehmen, dass diese Säuren nicht ursprünglich in den Tamarinden enthalten sind, sondern sich erst während der Gährung, der die Tamarindenfrüchte unterworfen werden, gebildet haben. Bezüglich des Gehaltes der Tamarinden an Citronensäure gehen die Angaben anderer Analytiker weit auseinander; während Einige meinen, die Citronensäure fehle in den Tamarinden ganz oder sei nur in höchst unbedeutenden Mengen vorhanden, will Nessler in einer Probe 13,5 % gefunden haben. Verfasser selbst fand als höchsten Gehalt 3,95 %, im Durchschnitt 2,20 %.

Verf. verschaffte sich zur specielleren Untersuchung neue Proben Tamarinden, wobei zu bemerken ist, dass in Deutschland nur eine einzige Sorte, die ostindischen, sogenannten Calcutta-Tamarinden im Handel zu haben ist, während die westindischen und egyptischen Sorten gar nicht vorkommen. Betrachtet man die einzelnen Bestandtheile der Tamarinden, insoweit sie zu der neuerdings wieder sehr geschätzten medicinischen Wirkung derselben beitragen, so wird man dem Weinstein, der Weinsäure und der Citronensäure die Hauptrolle zusprechen müssen, aus deren Mengenverhältniss die Güte der Droge sich beurtheilen lässt, die ausserdem in hohem Grade durch das Verhältniss der in der Pulpa eingebetteten Samen, der unlöslichen Pflanzenfaser und des Wassergehaltes bedingt wird. Verf. bezeichnet einen Samengehalt von 10 % als zulässiges Maximum.

In der nachstehenden Tabelle sind die bei den Untersuchungen der 9 Proben gefundenen Werthe übersichtlich zusammengestellt; Citronensäure und Aepfelsäure (die nach den Versuchen des Verf. in den Tamarinden nur in so geringer Menge vorkommt, dass von deren besonderer Bestimmung abgesehen wurde) sind als Citronensäure berechnet.

Probe Nr.	Pulpa Tamarindorum cruda.	Samen in der rohen Pulpa.	Die von Samen befreite Pulpa enthält:					Die wasserfreie Pulpa enthält:	
			Wasser.	unlösl. Rückstand.	Weinstein.	Weinsäure.	Citronensäure.	Weinstein.	Weinsäure.
		pCt.	pCt.	pCt.	pCt.	pCt.	pCt.	pCt.	pCt.
	Aeusseres Ansehen.								
I.	Schwarzbraun glänzend	2,4	30,81	18,5	5,64	7,05	2,45	8,15	10,18
II.	Schwarzbraun glänzend	20,6	27,19	19,8	6,01	7,27	1,92	8,25	9,98
III.	Schwarzbraun glänzend	6,0	22,81	13,1	4,80	8,80	1,95	6,21	11,40
IV.	Hellbraun, trocken, glanzlos . . .	23,3	32,58	15,4	5,16	7,37	0,64	7,65	10,93
V.	Schwarzbraun glänzend	1,5	29,16	12,6	4,66	8,68	2,20	6,55	12,25
VI.	Schwarzbraun matt	8,7	21,92	19,1	5,12	5,29	1,68	6,55	6,77
VII.	Schwarzbraun glänzend	9,8	23,81	15,0	5,82	5,62	3,95	7,64	7,37
VIII.	Hellbraun glänzend	4,5	26,64	12,2	4,88	6,41	2,43	6,65	8,73
IX.	Dunkelbraun, matt und trocken . .	38,0	28,13	20,2	5,20	5,50	2,59	7,23	7,65
	Durchschnitt	13,9	27,00	16,2	5,27	6,63	2,20	7,20	9,09

(Pharm. Centralh. 1882, No. 49 u. 50.) *G. H.*

Zur Bereitung des Chininum tannicum neutrale (Chininum insipidum) veröffenlicht Jul. Fiebert eine Vorschrift, nach der ein dem bekannten und bis jetzt unerreicht schönen Rozsnyayschen Präparate ganz gleichkommendes Chinintannat erhalten werden soll.

Ich nehme, so schreibt der Verf., 20 Th. Chininsulfat, füge ungefähr die vierfache Menge destill. Wasser hinzu, versetze mit circa 20 Th. verdünnter Schwefelsäure bis zur vollständigen Lösung des Chinins, verdünne mit destill. Wasser bis zur Gesammtmenge von ungefähr 1000 Th. und versetze sodann die filtrirte Lösung unter fleissigem Umrühren mit einer Lösung von 40 Th. Natriumcarbonat in der vierfachen Menge destill. Wassers. Den erhaltenen Niederschlag (Chininhydrat) sammle ich in einem Papierfilter, wasche ihn mit kaltem destill. Wasser gut aus und löse ihn nach erfolgtem Abtropfen (noch in feuchtem Zustande) in 200 Th. 96proc. Weingeist auf, filtrire und tröpfle die filtrirte weingeistige Lösung des Chininhydrats in eine bereitgehaltene (kalt bereitete) klare Lösung von 60 Th. Acid. tannic. in 1000 Th. destill. Wasser unter Umrühren hinzu, lasse die Mischung unter bisweiligem Umrühren einige Stunden

stehen, dann einige Stunden absetzen. Den reichlichen fast weissen Niederschlag sammle ich in einem zuvor mit destill Wasser durchfeuchteten Papierfilter, wasche ihn unter Beihilfe einer Spritzflasche mit destill. Wasser von 30° C. so lange, bis das abtropfende Wasser keinen adstringirenden Geschmack mehr besitzt. Den erhaltenen Niederschlag lasse ich nach erfolgtem Abtropfen sammt Filter auf einer Schicht Fliesspapier, welche auf einem Holz- oder Haarsieb liegt, an einem Orte, dessen Temperatur 36° C. nicht überschreitet, trocknen und zerreibe ihn dann zu einem Pulver. Ausbeute 60 bis 65 Theile.

Bei der Darstellung des Chinintannats müssen eiserne oder überhaupt metallene Geräthschaften vermieden werden, weil sonst das Tannat missfärbig ausfällt. *(Zeitschr. d. österr. A. V., 1882, No. 31.)*

G. H.

Das Yvon'sche Reagens auf Chloroform. — M. Yvon hatte empfohlen, die Reinheit des Chloroform dadurch zu constatiren, dass es mit einer Lösung aus 1 Th. übermangansaurem Kali, 10 Th. Kalihydrat und 250 Th. Wasser geschüttelt, die rothviolette Farbe der Lösung innerhalb fünf Minuten nicht in Grün verändern dürfe. G. Lutze macht darauf aufmerksam, dass diese Probe ganz werthlos ist, da diese Grünfärbung durch die geringste Spur von Alkohol hervorgerufen wird, jedes Chloroform aber Alkohol (das Chloroform der Pharm. Germ. ed. II. kann bis zu 1 % enthalten) enthält, weil dadurch die Haltbarkeit wesentlich erhöht wird. — Zu verwerfen ist die Yvon'sche Reaction auch deshalb noch, weil, wie Regnault fand, ein durch Stehenlassen in Sonnenlicht in hohem Grade decomponirtes Chloroform die Farbe der Yvon'schen Lösung nicht veränderte, also für reinstes Chloroform hätte gehalten werden können. *(Pharm. Centralh., 1882, No. 47.)*

G. H.

Zur Bestimmung des Glycerins. — Die Methode der Glycerinbestimmung in Weinen nach R. Kayser beruht auf der Löslichkeit des Kupferoxyds in alkalischer Glycerinlösung; sie wird in Weinen mit geringem Zuckergehalt in folgender Weise ausgeführt:

1000 ccm. Wein werden mit 100 ccm. Kalilösung (300 g. KOH und 600 ccm. Wasser) versetzt und durch Umschütteln gemischt. Zu dieser Mischung wird allmählich so lange Kupferlösung (im Liter 200 g. Kupfervitriol enthaltend) zugefügt und zwar unter kräftigem Umschütteln, als noch das sich zuerst ausscheidende Kupferoxydhydrat gelöst wird. Hierauf wird eine halbe Stunde in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben im Wasserbade erwärmt und nach dem vollständigen Erkalten noch so viel Kupferlösung unter Umschütteln hinzugefügt, dass im Ganzen 100 ccm. von letzterer Verwendung finden. Alsdann wird filtrirt, ausgewaschen und das Filtrat auf 1 Liter gebracht. Im Weine befindet sich jetzt eine der im Weine vorhandenen Mengen von Weinsteinsäure und Glycerin ent-

sprechende Menge Kupfer in Lösung, welche in einem nicht zu kleinen Theile derselben (300—400 ccm.), am besten auf elektrolytischem Wege bestimmt wird, und zwar, nachdem man das Volum der mit Schwefelsäure angesäuerten Flüssigkeit durch Eindunsten entsprechend verringert hat. Bei der Bestimmung des Kupfers auf elektrolytischem Wege ist in diesem Falle die Kupferabscheidung nach Entfernung der kupferfreien Lösung noch einmal in Lösung zu bringen und nochmals abzuscheiden, da die erste Abscheidung stets nicht unbeträchtliche Mengen Kupferoxydul enthält.

Eine Reihe von Versuchen ergab, dass 1 g. Weinsteinsäure 0,151 g. Kupfer in alkalischer Lösung zu halten vermag, es ist also nach diesem Verhältnisse eine der im Weine gefundenen Weinsteinsäuremenge entsprechende Kupfermenge von der erhaltenen Kupfermenge in Abzug zu bringen, worauf das übrigbleibende Kupfer dem Glycerin entspricht, und zwar 1 g. metallisches Kupfer = 1,834 g. Glycerin. Für die Berechnung ergaben sich sonach folgende Daten:

1 g.	Kupfer	=	1,834 g.	Glycerin
1 -	Weinsteinsäure	=	0,151 -	Kupfer
1 -	Kupfer	=	0,620 -	Weinsteinsäure.

(Repert. anal. Chem. 1882, No. 23.) *G. H.*

Bestimmung von Stärkemehl in Wurst. — Zur quantitativen Bestimmung der der Wurst zugesetzten Stärke verfährt man, in Abänderung einer zuerst von Griessmayer angegebenen Methode, nach C. Amthor folgendermaassen:

10 g. der sehr gut zerkleinerten Wurst (welche man vorher zweckmässig mit Aether entfettet), werden längere Zeit mit Wasser gekocht, der auf 70° C. erkalteten Flüssigkeit etwas Diastase zugesetzt und eine Stunde bei dieser Temperatur digerirt. Man kocht jetzt einmal auf, filtrirt, wäscht den Filterrückstand gut aus, dampft das Filtrat auf 95 ccm. ein, setzt 5 ccm. Salzsäure von 1,124 spec. Gew. zu, und erhitzt in einer Druckflasche im Kochsalzbade drei Stunden lang. Jetzt wird die Flüssigkeit, welche alle Stärke als Traubenzucker enthält, mit Fehling'scher Lösung titrirt. Man erfährt die Menge der vorhandenen Stärke, wenn man die Menge des gefundenen Traubenzuckers mit 0,9 multiplicirt (denn 111,11 Traubenzucker = 100 Stärke). *(Repert. anal. Chem. 1882, No. 23).* *G. H.*

Kairin. — Unter dem Namen „Kairin“ wird von der chemischen Fabrik in Höchst ein, von Dr. Fischer in München zuerst synthetisch dargestelltes Alkoloid in den Handel gebracht, welches in allen fieberhaften Krankheiten, an Stelle des Chinin, Ausserordentliches leisten soll.

Das Chinin ist bekanntlich ein Abkömmling des Chinolins. Dieser Umstand führte zu dem, jetzt als ziemlich missglückt anzusehenden Versuche, das Chinolin als Surrogat des Chinins zu benutzen,

Indessen haben der Reichthum des Chinins an Wasserstoff, sowie weitere neuere Untersuchungen die Chemiker zu der Vorstellung geführt, dass in dem Chininmoleküle nicht ein Chinolin schlechtweg, sondern ein hydrirter Chinolinkern anzunehmen sei. Dem entsprechend war zu hoffen, dass man zu Körpern von einer dem Chinin ähnlichen Wirkung gelangen könne, wenn man, vom hydrirten Chinolinmoleküle ausgehend, durch Hydrirung und Oxydation, durch Anlagerung von Methyl- oder Methoxylgruppen an verschiedenen Stellen oder sonstige Veränderungen in mannigfaltiger Combination eine Reihe von neuen Verbindungen darstellen würde. Bei den mit diesen Präparaten seitens der Kliniker angestellten Versuchen ergab sich, dass von lokaler Einwirkung frei, und fähig, die fieberhafte Temperatur zur Norm zurückzuführen, diejenigen hydrirten Chinolinderivate sind, deren Stickstoffatom mit dem Kohlenstoff einer Methylgruppe oder eines anderen Alkoholradicals verbunden ist. Entdeckt wurde diese Wirkung an dem Oxychinolinmethylhydrür des schon erwähnten Dr. Fischer, welches von demselben der Kürze halber „Kairin“ genannt worden ist.

Das salzsaure Kairin stellt ein krystallinisches, hell graugelbliches Pulver dar, ist leicht löslich in Wasser und von salzigbitterem und aromatischen Geschmack. Die Gabe ist von 1,0 bis 1,5; irgend welche unangenehme Nebenerscheinungen, wie Kopfweh, Ohrensausen, Erbrechen etc., treten nicht auf. Der Urin wird unter dem Gebrauche des Kairins dunkelgrün; Eiweiss und Zucker zeigen sich nicht. *(Berl. kl. Woch. durch Pharm. Centralh. No. 47).* *G. H.*

Ueber das Chlorophyll. — Anknüpfend an die Pringsheimsche Hypochlorinreaction, hat A. Tschirch die Säurewirkung auf das Chlorophyll, sowohl innerhalb der Pflanze, wie makrochemisch an Chlorophyllauszügen studirt und gelangte dabei zu folgenden Resultaten:

1) Das Hypochlorin Pringsheim's — sofern man darunter die beschriebenen grüngelben Nadeln und nicht einen, denselben zu Grunde liegenden, farblosen, hypothetischen Körper versteht, den darzustellen trotz angewandter Mühe nicht gelang, dessen Vorhandensein jedoch nicht völlig ausgeschlossen ist — ist als ein Product der Säurewirkung auf den Chlorophyllfarbstoff zu betrachten und lässt sich auch ausserhalb der Pflanze in den charakteristischen Krystallformen darstellen. Verf. nennt dies Hypochlorin zum Unterschiede von dem möglicherweise noch darstellbaren farblosen Körper: α-Hypochlorin. Auf dieses beziehen sich die nachstehenden Bemerkungen.

2) Das α-Hypochlorin ist identisch:

a) mit dem Chlorophyllan Hoppe-Seylers, welches ebenfalls ein Säureproduct des Chlorophylls ist.

b) mit dem Niederschlage, den Filhol mittelst Salzsäure in Chlorophylllösungen erhielt, den er bei Dikotylen als krystallinisch, bei Monokotylen als amorph angiebt, der jedoch in beiden Fällen krystallinisch zu erhalten ist und ein vom Chlorophyll abweichendes spektroskopisches Verhalten zeigt.

c) mit dem Niederschlage, der sich freiwillig beim längeren Stehen aus Chlorophylllösungen absetzt.

3) Das Spectrum der sog. modificirten Chlorophylle rührt von einer partiellen Chlorophyllanbildung in den Chlorophylllösungen her.

4) Alle genannten Substanzen der α-Hypochlorin-Chlorophyllangruppe sind Oxydationsproducte des Chlorophylls und zwar nur eines Theils des Rohchlorophylls.

Die Identität ergiebt sich aus den analogen Entstehungsbedingungen, aus der gleichen Krystallform, aus dem gleichen N-gehalt der reinen Verbindungen und dem übereinstimmenden Spectrum. Letzteres markirt bekanntlich in der Chlorophyllgruppe schon die geringsten chemischen Aenderungen. *(Sitz. Ber. d. bot. Ver. d. Prov. Brandenburg.)* *G. H.*

Ueber weitere Anwendung des Aluminium-Palmitates. Das Aluminium-Palmitat (zuerst von Karl Liebers dargestellt), wenn es mehr Thonerde enthält, als zum neutralen Salze erforderlich, also basisch ist, besitzt die Eigenschaft des neutralen Salzes, ätherische oder fette Oele zu verdicken, in sehr erhöhtem Maasse; so werden beispielsweise 20 Th. Benzin von nur 1 Th. basischen Aluminium-Palmitates noch so verdickt, dass die Lösung kaum mehr fliesst, und geschieht diese Verdickung in kurzer Zeit ohne Anwendung von Wärme. Auch fettere Oele wie das sogenante Vulkanöl und dergleichen werden mit sehr geringen Mengen von basischem Aluminium-Palmitat in feste Fette verwandelt.

In Folge dieser Eigenschaft ist das basische Aluminium-Palmitat neuerdings für die sogenannte chemische Wäsche und dann auch für die Schmiermittelfabrikation von grosser Bedeutung geworden. Im ersteren Falle erleichtert es die Anwendung des Benzins als Reinigungsmittel, verhindert aber seine schnelle Verflüchtigung und verringert die Feuergefährlichkeit. Im zweiten Falle giebt es ein vorzügliches Mittel ab, um leicht flüssige Schmieröle mit geringen Kosten und ohne jeglichen Nachtheil für ihre schmierenden Eigenschaften in feste Schmierstoffe zu verwandeln. *(Dingler's Journal, Bd. 246, Heft 3.)* *G. H.*

Säurebeständiger Kitt. — Ein für viele Verhältnisse sehr geeigneter Kitt, welcher gegen Chlorgas und Säuredämpfe widerstandsfähig ist, wird nach H. Flemming erhalten, wenn man die Rückstände der Glycerindestillation, welche in dickflüssiger Form in

den Handel kommen, mit gesiebtem, trockenem Thon zu einer plastischen Masse vermengt. Es sind dabei etwa 3 G.-Th. Thon auf 1 G.-Th. Glycerinrückstand erforderlich. Bei einem Versuch blieb der Kitt unter stundenlanger directer Einwirkung von trockenem Chlorgas ganz unverändert und verlor auch seine plastischen Eigenschaften nicht. Der Glyceringehalt des Gemenges verhindert ein Austrocknen bei der Temperatur, welche Chlorentwickelungsapparate und Salzsäurecondensationen gewöhnlich haben.

Nicht anwendbar ist der Kitt da, wo er atmosphärischen Einflüssen ausgesetzt ist, weil durch die Niederschläge das Glycerin ausgezogen wird. Man bereite ihn stets frisch, da er beim Lagern aus der Luft Feuchtigkeit anzieht. *(Dingler's Journ., Bd. 246, Heft 4.)*

G. H.

Bleivergiftung durch Zündhölzchen. — Dr. Anatole Geneuil theilt einen Fall von Bleikolik mit, der sowohl in ätiologischer als auch in therapeutischer Hinsicht bemerkenswerth ist. Als Ursache der mit äussersten Schmerzen auftretenden Erkrankung musste nämlich die sehr ausgedehnte Verwendung von mittelst Chromgelb gefärbten Streichhölzchen und Fidibusen zum Anzünden der in einer Pfeife mit sehr kurzem Rohr befindlichen Tabaks betrachtet werden. *(Bull. de Thér. C. II. 1882. Férr. Schmidt's Jahrb. 194. Heft 2. Med. chirurg. Rundschau Jahrg. XXIII. pag. 778.)* *C. Sch.*

Chemische Bestandtheile der Epheufrucht. — An einen im Archiv d. Pharm. mitgetheilten Vergiftungsfall durch Epheufrüchte anknüpfend, sagt Alois Jaudous, dass er schon vor ca. 10 Jahren mit den beerenartigen Früchten gearbeitet habe, und dass der mitgetheilte Vergiftungsfall nicht der erste in der Literatur sei. Nach seiner Untersuchung enthielt das Fleisch der Beeren neben Wasser, gummösen, eiweissartigen und mineralischen Bestandtheilen einen dunkelrothen, in verdünnten Alkohol und Wasser löslichen Farbstoff, der mit Ammoniak in Grün, mit Chlorwasserstoff in hellroth übergeht, Traubenzucker, und ein grünlich gelbes Harz von anfangs süsslichem, dann scharf bitterem, kratzendem Geschmacke, der mit Chlorwasserstoff schön grün gefärbt wird.

Der Samen enthält neben eiweissartigen und mineralischen Stoffen ein fettes Oel und eine eigenthümliche, herbe kratzend schmeckende Substanz, die in Wasser nur wenig löslich ist, mit Bleiessig gefällt und mit Eisenchlorid grün gefärbt wird. Dieser oder auch der in den fleischigen Theilen vorkommenden harzigen Substanz möchte die Giftigkeit zukommen. *(Pharm. Post. Jahrg. XV. p 293.)* *C. Sch.*

Blutveränderung bei den acuten Infectionskrankheiten. Bei denjenigen acuten Infectionskrankheiten, welche durch Vegetation von Bacterien innerhalb des kreisenden Blutes ausgezeichnet sind,

besteht ein eigenthümliches Verhältniss der pathogenen Bacillen zu den weissen Blutkörperchen. Sie dringen in diese ein, vermehren sich in ihnen und bringen sie zum Zerfall und zur Auflösung. Dieselbe Auflösung der Leukocyten im kreisenden Blute besorgen aber auch andere Agentien: so die bacterienfreien chemisch reinen Lösungen verschiedener ungeformter Fermente: des Fibrinferments, des Pepsin und des Trypsin, sowie des Sepsin und Hämoglobin. Es ist festgestellt, dass die Auflösung weisser Blutkörperchen im Aderlassblute die Fibringeneratoren frei macht und ihren Zusammentritt zum Gerinsel bedingt. Ganz dieselbe Gerinnung tritt aber auch ein, wenn man grosse Dosen der obengenannten Fermente ins Blut spritzt. Die Thiere gehen noch auf den Versuchstische zu Grunde. Ihr rechtes Herz und die Zweige ihrer Pulmonalarterien sind mit Thromben gefüllt. Bei Injection geringerer Dosen entwickelt sich ein Krankheitsbild, welches dem der putriden Intoxication vollkommen gleicht und können diese Krankheitserscheinungen aus der Auflösung der weissen Blutkörperchen erklärt werden, zumal da bei ihnen Alexander Schmidt noch eine Zunahme des vitalen Fermentgehaltes im functionirenden und eine Abnahme des Fibrins im absterbenden Blute nachzuweisen im Stande war. Nimmt man nach v. Bergmann eine primäre Blutveränderung als Ursache der putriden sowohl, als der Ferment-Intoxication an, so ist es klar, dass der Organismus eine excessive Thätigkeit aller derjenigen Vorrichtungen, welche die Constanz seiner Blutmischung erhalten, in Anspruch nehmen muss. Diese bestehen hauptsächlich in der Ausscheidung durch den Harn und in einer Erhöhung der Oxydationsprocesse im Blute. Letztere muss die Körpertemperatur und dadurch die Fieberhitze zu Stande bringen. Die gastro-intestinale Affection und die zahlreichen Ecchymosen, welche man im Herzfleisch und unter dem Endocardium der Versuchsthiere findet, sind Folgen lokaler Circulationsstörungen. Diese kommen bei Auflösung zahlreicher weisser Blutkörperchen im Gefässbaume leicht zu Stande. Die Auflösung macht das Blut viscid und zähflüssig, wodurch sie es zur Anschoppung in den Capillaren bringt: bleibt letztere bestehen, so kommt es zu Schwellungen, Transsudationen und Infiltraten, unter denen die Thiere zu Grunde gehen. Löst sie sich in den Fällen, wo nur kleine Dosen des Ferments injicirt werden, so sind die Bedingungen zum Ausgleich der Störung gegeben. Der Blutdruck sinkt nach den Injectionen in Folge der Leere des linken Herzens. Füllt sich dieses durch Freiwerden der Blutbahnen in der Lunge wieder, so steigt der Blutdruck und kehrt zur frühern Höhe zurück. Die Auflösung der weissen Blutkörperchen innerhalb des Kreislaufes erklärt sowohl bei der Infection durch im Blute vegetirende Mikroorganismen, als auch bei der Intoxication durch gewisse Fermente die beiden Krankheiten gemeinsamen Erscheinungen; ein in bestimmten Typen verlaufendes Fieber, die Schwellung der blutbereitenden Organe, der Milz und Lymph-

drüsen, die icterische Verfärbung der Haut, die gastro-intestinalen Störungen und die rasch sich entwickelnde Herzschwäche. Grade aber diese Symptome nebst den sogenannten nervösen oder typhösen Erscheinungen sind diejenigen, welche man als charakteristisch, ja geradezu pathognomisch für die acuten Infectionskrankheiten anzusehen pflegt. Wenn sie sich aus der Auflösung der weissen Blutkörperchen innerhalb des Kreislaufes erklären, bestehen Aussichten, die Einheit des Fiebers zu wahren, die, statt in einem abnorm warmen Blute gesucht zu werden, besser gefunden wird in der primären und bei Einwirkung aller in der Fieberätiologie concurrirenden Noten gleichen Blutveränderung. *(Bericht über die Verhandl. der deutschen Gesellsch. f. Chir. XI. Congress. Centralbl. f. Chirurg. 1882, 29. Med. chirurg. Rundschau. Jahrg. XXIII. p. 651.)* *C. Sch.*

Wirkung des Caffees und Zuckers auf den Magen. — Entgegengesetzt der landläufigen, experimentell nicht begründeten Ansicht, dass Caffee ein Stimulans für die Circulation sei und Hyperämie der Magenschleimhaut verursache, lauten die neusten Versuche von Leven anders. Dieselben ergeben, dass Caffee durch hervorgerufene Anämie des Magens die Digestion verlangsamt. Bei öfterer Wiederholung muss die Anämie eine habituelle gesteigerte Conjection des Magens bewirken, die synonym mit Dyspepsie ist. Bekanntlich ruft der Missbrauch von Caffee und Thee die Gastralgie, Dyspepsie und gleichzeitig mehr oder weniger Störungen des Innervationsapparates hervor. Die nach Caffee verursachte locale Anämie des Magens muss daher von der allgemeinen Wirkung desselben für das Centralnervensystem streng unterschieden werden. *(British Med. Journal 30 Fol. 81. St. Petersb. med. Wochenschrift 1882, 17. Med. chirurg. Rundschau Jahrg. XXIII. p. 694.)* *C. Sch.*

Nachweis des Jods im Harn nach der Anwendung von Jodoform. — Neben den bekannten Methoden des Nachweises von Jod im Harn empfiehlt Erich Harnack eine Combination der Prüfung mit Stärkekleister und mit Schwefelwasserstoff, welche in folgender Weise ausgeführt wird: Die Flüssigkeit wird mit wenig Stärkekleister, verdünnter Schwefelsäure, rauchender Salpetersäure und einigen Tropfen Schwefelkohlenstoff versetzt; die Flüssigkeit färbt sich blau, beim Umschütteln löst sich ein Theil des Jodes im Schwefelkohlenstoff mit violetter Farbe und ausserdem setzt sich an der Grenze der Schwefelkohlenstoffschicht allmählich ein dunkelblauer Ring von Jodstärke ab. Doch sind diese Reactionen nur dann verwendbar, wenn das Jod im Harn als Alkaliverbindung vorhanden ist. Es tritt aber das Jod nach Gebrauch von Jodoform im Harne in Form von organisch jodhaltigen Verbindungen auf, so dass das Jod erst nach den Veraschen des Harnes nachweisbar wird. Von grossem Interesse wäre es nun nachzuweisen, ob in den Fällen von Ver-

giftung nach Jodoformanwendung vielleicht ein relativ grösserer Theil des im Harn ausgeschiedenen Jodes in organischen Verbindungen und ein kleinerer Theil in Form von Jodkali auftritt. *(Berlin. klin. Wochenschrift 1882, 20. Med. chirurg. Rundschau Jahrgang XXIII. pag. 693.)* *C. Sch.*

Eindringen der Hitze in das Fleisch bei seiner Zubereitung. — Das für die Zubereitung des Fleisches von Liebig ermittelte Minimum der Temperatur genügt der Ernährungslehre, nicht aber der Hygiene, welche auch das Maximum der in das Fleisch im besten Falle eindringenden Hitze kennen muss. Allerdings hat schon Perroncito für grosse Fleischstücke gefunden, dass die Temperatur selbst bei dreistündigem Kochen im Centrum nicht über 84° C. steigt. Wolffhugel und Hueppe haben jedoch mit den kleinen, verschluckbaren, birnförmigen Maximumthermometer ebenfalls Versuche an zum sofortigen Genusse bestimmtem Fleische und an Büchsenfleisch gemacht und nachgewiesen, dass: die Hitze sehr langsam in die Objecte eindringt, sich nicht gleichmässig in denselben vertheilt, in grossen Stücken Fleisch trotz mehrstündiger Einwirkung beim gewöhnlichen Braten oder Sieden im Innern niemals 100° C., in oberflächlichen Schichten nur selten diese Höhe erreicht, in den Conservenbüchsen aber nur dann, wenn sie klein sind und bei ihrer Zubereitung eine Erhitzung von 110 – 132° angewandt wird, die Fleischtemperatur nach drei Stunden in der Mitte auf 102 — 109° C. steigt. *(Mittheilungen d. Kais. Gesundheitsamtes, No. 14, Berlin. Med. chirg. Rundschau, Jahrgang XXIII, pag. 776.* *C. Sch.*

Gerbsaures Cannabin. — Fronmüller ist voll Enthusiasmus über die Wirkung des Cannabin tannic. Das früher häufig und mit Erfolg angewandte Extr. Cannab. indic. hat wohl die Kehrseite, dass es nicht endermatisch, auch bis jetzt nicht in Pulverform genommen werden konnte, sondern nur in Pillenform, da die Tinctur wegen ihres Alkoholgehaltes zu aufregend für die hypnotischen Zwecke ist. Diese Uebelstände beseitigt das gerbsaure Cannabin, welches sich gut mit Zucker mischen lässt, ohne dabei die Wirkung zu verlieren. Es verursacht einen milden, nicht aufregenden Schlaf, es bleiben die Intoxicationssymptome am andern Morgen aus und ohne dass eine Hemmung des Stuhlganges erfolgt. Gleich dem Morphium und Opium hat es hingegen die unliebsame Eigenschaft, dass es bei längerem Gebrauch in steigender Dosis gegeben werden muss. — Das Cannabin. tannic. bildet ein gelblich-braunes, in Wasser und Aether gar nicht, in Weingeist kaum lösliches Pulver von nicht unangenehmem Geruch, von bitterlichem tanninartigen Geschmack. Unter dem Mikroskop stellt es bei 300facher Vergrösserung bräunliche, amorphe, mit spitzen Ecken versehene Plättchen dar. — Die Darstellung des Cannabin ist eine umständliche, durch die leichte

Zersetzlichkeit erschwerte. Die gerbsaure Verbindung enthält es in reinem unzersetzten Zustande und diese Verbindung ist vollkommen haltbar. Eine geringe Menge Alkali macht das Präparat in Wasser löslich. — Bei der Destillation des Hanfes mit Wasser erhält man ein aus Cannaben und Cannabenwasserstoff bestehendes Oel. Cannabenwasserstoff ist eine ziemlich dünne, goldgelbe, höchst widerlich riechende und schmeckende Flüssigkeit, die im hohen Grade scharf giftig ist. Dieser giftige Stoff geht bei der Darstellung des gerbsauren Präparats nicht in dasselbe über, weshalb die hypnotische Wirkung des Präparats milder und dabei doch ebenso kräftig ist, als die des indischen Hanfextractes.

Das Cannabin. tannic. ist ein hervorragendes Hypnoticum, welches Kraft und Milde paarend, gefahrlos in der Anwendung ist, die Secretion nicht stört und bei richtig individualisirender Dosirung keine Intoxicationserscheinungen veranlasst und bestimmt ist, dem Morphium eine vielfache Concurrenz zu machen. *(Memorabilien. Med. chirurg. Rundschau. Jahrg. XXIII. pag. 737.)* *C. Sch.*

Die Wirkung der Convallaria majalis auf das Herz und die Nieren studirte Dr. Desplats und fand ebenso wie Professor G. See, dass dieses Mittel in gewissen bestimmten Fällen sehr deutlich auf das Herz und die Nieren wirkt. Bei an Herzklappeninsufficienz oder Verengerung der Herzklappen, an inneren Stockungen und an Wassersucht Leidenden, werden durch Gaben von 1 bis 1.5 g. Extract die Contractionen des Herzens verlangsamt, regelmässiger gemacht, ihre Energie vermehrt und in Zeit von 1 oder 2 Tagen eine reichliche Harnabsonderung bewirkt, welche die Congestionen und Wassersucht zertheilt. Die diuretische Einwirkung zeigte sich viel geringer bei den Brightschen Nierenkranken und gar nicht bei den anderen Kranken. Die Behandlung mit Convallaria kann nicht lange fortgesetzt werden; nach Verlauf von 8 oder 10 Tagen vermindert sich die Energie des Herzens statt zuzunehmen und erzeugt sich eine toxische Wirkung.

Zu seinen Versuchen benutzte Dr. Desplats ein aus den Blüthen der Convallaria bereitetes, von der Pharmacie centrale geliefertes Extract. *(Journal des Sciences médicales de Lille. Tome IV. p. 731.)*
C. Kr.

Convallamarin das wirksame Princip der Maiblume. — C. Tanret fand, dass das Verfahren von Walz zur Herstellung von Convallamarin zwar ein schönes Product liefert, aber langwierig und besonders sehr beschwerlich ist, er hat es daher in folgender Weise abgeändert. Man bereitet mit Alkohol eine Tinctur der Convallaria majalis aus der ganzen Pflanze, fällt mit basisch essigsaurem Bleioxyd und filtrirt; dann wird der Bleiüberschuss durch verdünnte

Schwefelsäure entfernt, indem man vermeidet, einen Ueberschuss davon anzuwenden; nach der Neutralisation wird destillirt und schliesslich der letzte Rest des Alkohols in freier Luft verjagt; hierauf wird die erkaltete und filtrirte Flüssigkeit mit Tannin behandelt, indem man durch behutsames Zufügen von einer schwachen Natriumcarbonatlösung dafür sorgt, dass die Flüssigkeit neutral bleibt. Das Convallamarintannat fällt nieder. Es wird ausgewaschen, in Alkohol von 60° gelöst, die Lösung mit Kohle entfärbt und durch Zinkoxyd zersetzt. Man filtrirt alsdann, verdampft zur Trockne und erhält so das Convallamarin fast weiss und von ähnlichem Aussehen wie das Digitalin. Um es ganz frei von Salzen zu erhalten, die bisweilen durch den Niederschlag des Tannates mit fortgerissen werden, ist es gut, es wieder in Alkohol von 90° zu lösen, zu filtriren und abzudampfen. Dieses Verfahren ergab dem Verf. bei Convallaria, die in den ersten Tagen des August 1882 gesammelt worden war, eine Ausbeute von 2 g. Convallamarin per Kilogramm der frischen Pflanze.

Die Darstellung von Convallamarin bietet so keine Schwierigkeit. Wenn die Maiblume dem Arzneischatze erhalten bleibt, dürfte ihr wirksames Princip, das Convallamarin, von allen denjenigen der Pflanze selbst substituirt werden, die sich von den Unzuträglichkeiten freimachen wollen, welche die ungleiche Vertheilung des Convallamarins in den verschiedenen Theilen: Blüthen, Blätter und Wurzeln sowie seiner Veränderlichkeit nach der Sammelzeit und seiner mehr oder minder grossen Veränderung in den Extracten, mit sich bringen. *(Journal de Pharmacie et de Chimie. Serie 5. Tome VI. pag. 355. Bull. gen. de therap. 82.)* *C. Kr.*

Ueber die Mittel Butterverfälschungen zu erkennen, bringt Professor E. Schmitt eine grössere Abhandlung, aus der mit durch den Raum gebotener Kürze einiges auch für die Leser des Archivs Interessante mitgetheilt werden mag.

Verf. wurde zu eingehenderem Studium der Butteruntersuchung besonders dadurch veranlasst, dass er als Experte eine gerichtlich beschlagnahmte Butter zu beurtheilen hatte, die von einem anderen Sachverständigen für verfälscht erklärt worden war, da sie mehr als 25 % fremdes Fett enthalte.

Verf. untersuchte nach den bekannten Methoden zunächst die verdächtige Butter, dann reine Butter von demselben Ursprung von glaubwürdiger Herkunft, sogenannte holländische Butter, Oleomargarin und eine Mischung von 75 % reiner Butter mit 25 % Schweinefett. Eine solche Probe wurde untersucht, weil bei Untersuchung der verdächtigen Butter 83,07 % unlösliche fixe Fettsäuren und nur 1,52 % flüchtige Fettsäuren von dem ersten Experten gefunden worden waren, der sich auf die Arbeit anderer Chemiker stützend, die 2 % flüchtige Fettsäuren bei einer guten Butter verlangen, auf einen

Zusatz von $^1/_4 = 25\,\%$ fremden Fettes schloss, das möglicherweise wegen seinem niedrigen Schmelzpunkte Schweinefett gewesen sein konnte.

Verf., der bei seiner Untersuchung ganz andere Resultate wie der erste Sachverständige erhielt, gelang es nachzuweisen, dass hier ein Irrthum vorlag und die mit Beschlag belegte Butter rein und von guter Beschaffenheit war. Nach eingehender Besprechung der organoleptischen und physikalischen Eigenschaften der Butter giebt Verf. in folgender Aufstellung die chemische Zusammensetzung verschiedener Butterproben:

Butter aus:	Fette.	Caseïn etc.	Wasser.	Salze und Asche.
1) St. Amand } Flandern	80,15	2,40	15,70	1,75
2) Wambrechies } Flandern	87,50	2,80	8,50	1,20
3) Lothringen	85,—	4,—	10,—	1,—
4) England	82,70	2,45	8,50	—
5) Stockholm	90,18	1,87	6,10	1,85
6) Sibirien	98,92	0,70	0,38	—
7) Oleomargarin (Butter aus Holland)	87,90	1,15	5,15	3,30

Hiervon stammen die Analysen von No. 3, 4 u. 5 von Dr. Grandeau in Nancy, No. 6 von Dr. Beilstein in St. Petersburg und 1, 2 und 7 vom Verfasser. Nach Grandeau's Ansicht ist alle Butter, die weniger als 80 % Fett enthält, verdächtig.

Nach Chevreuil, Bromeis, Chevalier und Gautier besteht das Butterfett aus 30 % Oleïn, 68 % Margarin und 2 % Butyrin und Caprin. Diese Zusammensetzung ist jedoch bekanntlich keineswegs so einfach und constant und werden die verschiedensten Zahlen auf verschiedene Weise erhalten. So wurden für den Procentgehalt von flüchtigen Fettsäuren Zahlen gefunden, die zwischen 2 und 7.5 wechseln. Durch diese wenig übereinstimmenden Resultate bewogen, zieht man es meist jetzt vor, der Menge der fixen unlöslichen Fettsäuren zu bestimmen und für jedes Land, das aus einer grossen Zahl von Analysen resultirende Maximum derselben zu ermitteln.

Verf. stellte das Resultat seiner Untersuchungen, die von Controlarbeiten begleitet wurden, in folgender Tabelle zusammen. Die erste Reihe derselben enthält die Angabe des nach der Rudorf'schen Methode bestimmten Schmelzpunktes, die zweite den Procentgehalt an fixen Fettsäuren, die dritte den Schmelzpunkt der Fettsäuren und die vierte den Gehalt an Margarin nach dem Verfahren von Husson.

Untersucht wurden:	Schmelzpunkt der Butter.	Fettsäuremenge in Procenten.	Schmelzpunkt der Fettsäuren.	Menge v. Margarin nach Husson.
1) Gerichtlich beschlagnahmte Butter	+ 33,5°	88,25	+ 39,5°	9 40
2) Reine Butter v. Wambrechies	+ 37,5°	88,80	+ 39,5°	13,27
3) Prima Butter aus einer Handlung in Lille	+ 36°	88,89	+ 39°	—
4) Reine Butter von St. Amand	+ 36°	88,72	+ 40,2°	10,90
5) Oleomargarin des Handels .	+ 37°	94,—	+ 41°	28,20
6) Sogenannte holländische Butter: (2,60 Fr. pr. Kilogr.) . .	+ 37°	94,32	+ 41,5°	—
7) Reines Schweinefett	+ 31,5°	95,17	+ 42,5°	—
8) Mischung von 75 pCt. Butter mit 25 pCt. Schweinefett . .	+ 37°	90,25	+ 40,5°	—
9) Maisöl (sp. Gew. = 0,919) .	—	94,67	+ 26°	—

NB. Bei Palmöl, Rüböl, Mohnöl, Sesamöl ist die Menge der fixen Fettsäuren immer über 95 %. Die Angaben über den Gehalt der Butter an unlöslichen fixen Fettsäuren differiren; so fand Fr. Jean als Maximum 88 %, O. Hehner und Angell 87,5 %, Fleischmann 89,75 %, russische Chemiker 89,95 % und 90 %, Professor Ralli in Constantinopel 85,5 %, P. Apery bei Butter aus Sibirien 88 und 89,85 %, Bischoff in Berlin 88 und 88,36 %, Girard in Paris 87,96 und 86,54 %; Professor de Luynes bei Butter von Isigny 87,77 %, von Oissel 88,77 %, bei Butter aus Sibirien 89,49 Proc., bei Kunstbutter 90,22 % und bei Oleomargarin 94,05 %.

Diese Zusammenstellung beweist, dass für Butter der Maximalgehalt an Fettsäuren veränderlich ist; dass er von der mittleren Temperatur der verschiedenen Länder, der Jahreszeit und wahrscheinlich auch von der Rindviehrasse, deren Ernährung und der Art der Buttergewinnung abhängt. Daher muss jeder Sachverständige, der eine verdächtige Butter zu untersuchen hat, sich nach ihrem Ursprung erkundigen, vergleichende Analysen mit Butter aus der nämlichen Quelle anstellen und endlich als Basis die Arbeiten der Chemiker jener Länder nehmen. Verf. betrachtet Butter aus Flandern als verdächtig, wenn sie mehr als 89 % an fixen unlöslichen Fettsäuren enthält und der Schmelzpunkt für diese Fettsäuren über + 40° liegt. *(Journal des Sciences médicales de Lille. Tome IV. pag. 703.)* *C. Kr.*

Ueber das Entgypsen des Weines vom Standpunkt der Hygiene macht Blarez als Referent einer Commission der Société d'hygiène de Bordeaux folgende Mittheilungen. Die Commission beantwortete die vorgelegte Frage, ob das Entgypsen des Weines durch das angewandte Verfahren als tadelnswerth zu verbieten sei,

einstimmig bejahend. Jeder Zusatz zu Wein mit der Absicht, seine Menge oder gewisse seiner Eigenschaften zum Schaden der anderen zu vermehren, bildet einen Betrug. Da das Zufügen vom Wasser oder irgend einem anderen unschädlichen Producte zu Wein eine Fälschung ist, so muss dies verhindert werden und muss dies umsomehr bei einem Zusatze von giftigen Barytsalzen geschehen. Die löslichen Barytsalze sind schon in kleinen Mengen sehr giftig und wurden bereits mehrere Vergiftungsfälle durch Chlorbaryum mitgetheilt. Man kann einwenden, dass dem Wein zugesetztes Chlorbaryum in dem Wein nicht bleibe, da es auf das Kaliumsulfat einwirkt und durch doppelte Zersetzung niederfallendes unlösliches Baryumsulfat bilde und Chlorkalium, das gelöst bleibt, nach der Formel:

$$SO^4K^2 + BaCl^2 = SO^4Ba + KCl.$$

Nimmt man mit einigen Chemikern an, dass sich in gegypstem Wein Kaliumbisulfat findet, so erfolgt die Reaction auf gleiche Weise mit einem Freiwerden von Salzsäure:

$$SO^4KH + BaCl^2 = SO^4Ba + KCl + 2\,HCl.$$

Das feine pulverförmige Baryumsulfat setzt sich sehr langsam ab und kann lange Zeit suspendirt bleiben. Für sich ist es nicht giftig, aber es kann dies werden, wenn es gewisse Reductionen erleidet, die es in eine lösliche Verbindung umwandeln. Indess kann der so behandelte Wein nach einer genügenden Ruhe und einer guten Abklärung frei von Barytsalzen sein. Aber es kommt vor, dass der Chlorbaryumzusatz zu gross ist und dass nach der Fällung des Sulfates ein Ueberschuss des Barytsalzes im Wein gelöst zurückbleibt und denselben dadurch vergiftet. Bei der durch die Formel im Eingang dieser Zeilen erklärten Einwirkung, sehen wir, dass 2 Molecüle Chlorkalium (149) ein Molecül Kaliumsulfat (174) ersetzen. Folglich treten an Stelle von 1, 2, 3, 4 g. Kaliumsulfat 0,856, 1,712, 2,568, 3,424 g. Chlorkalium. Die Aerzte tadeln das Gypsen des Weines und stützen sich hierbei darauf, dass Kaliumsulfat in Gaben von 4 g. und selbst weniger per Tag auf den Organismus und besonders die Verdauungsorgane sehr merklich einwirkt. Der Weinstein dagegen, den dieses Salz in den gegypsten Weinen ersetzt, kann ohne Schaden für die Gesundheit sogar in noch grösseren Mengen genommen werden. Chlorkalium ist ein viel giftigeres Salz als die correspondirende Jodverbindung, wie Stuart Cooper und Bouchardat 1847 (Annuaire de thérapeutique) gezeigt haben: es besitzt sehr verschiedene Eigenschaften von jenen des Weinsteins und selbst jenen des Kaliumsulfats. Man muss alo annehmen, dass dieses Salz sich nicht ohne nachtheilige Folgen im Weine vorfinden kann und daher ein Wein zu verbieten ist, der Chlorkalium enthält. Wenn das Gypsen des Weines vom Standpunkte des öffentlichen Wohls aus zu verwerfen ist, so ist es das Entgypsen in noch viel höherem Grade, weil der entgypste Wein möglicherweise giftige Barytsalze enthält und weil er auch Chlorkalium enthalten kann.

das man nicht ohne nachtheilige Folgen längere Zeit hindurch geniessen kann. *(Journal de Pharmacie et de Chimie. Serie 5. Tome 6. pag. 267.)* *C. Kr.*

Die Passivität des Eisens betreffend bekämpft Ramann die von Varenne[1] kürzlich ausgesprochene Ansicht: die Passivität des Eisens beruhe auf einer schützenden Gasschicht. Diese Erklärung hatte Mousson vor 50 Jahren gegeben und sie war von Schönbein und Beetz bekämpft worden.

Nach der Meinung des Verf. folgt die Passivität aus einer Ablagerung von Eisenoxyduloxyd auf der Oberfläche des Metalls. Diese Oxyddecke des Eisens bildet sich durch Erhitzen des Metalls an der Luft oder durch Elektrolyse einer sauerstoffhaltigen Flüssigkeit mit dem Eisen als positive Elektrode. Eisen in Contact mit einem stark elektronegativen Körper (Gold, Platin, passives Eisen, Kohle) wird durch verdünnte Salpetersäure passiv: das so gebildete galvanische Element ruft eine Sauerstoffabscheidung auf dem Eisen hervor, das auf der Oberfläche sich oxydirt. Unter den Flüssigkeiten, die Eisen passiv machen, nennt der Verf. ausser Salpetersäure Silbernitratammoniak, Ammoniumnitrat und die Eisennitrate. Das Eisenoxydnitrat wird zuerst in Eisenoxydulnitrat verwandelt. Ein Eisenüberschuss wirkt dann auf letzteres, indem er Ammoniumnitrat bildet und alles gelöste Eisen eliminirt unter Erzeugung von Eisenoxyduloxyd:

$$4(NO^3)^2Fe + 8H^2O + 11Fe = 4(NO^3,NH^4) + 5Fe^3O^4.$$

Das Eisen wirkt auf eine Ammoniumnitratlösung nach der Gleichung:

$$2(NO^3NH^4) + Fe = (NO^3)^2Fe + 2NH^3 + H^2.$$

Der Wasserstoff dagegen entweicht nicht, sondern reagirt auf den Ammoniumnitratüberschuss, indem er Nitrit, Ammoniak und freien Stickstoff bildet. An einem gewissen Zeitpunkte enthält die Lösung Ammoniumhyponitrit $NO.NH^4$ und erzeugt dann mit Silbernitrat einen Niederschlag von Hyponitrit NOAg. Unter all diesen Verhältnissen wird das Eisen passiv in Folge eines Absatzes von Fe^3O^4. Die Passivität von Aluminium, Kobalt und Nickel wird vom Verf. analogen Ursachen zugeschrieben. *(Journal de Pharmacie et de Chimie. Serie 5. Tome 6. pag. 303. Soc. chim. 1882. O = 16.)*
C. Kr.

Ueber Strychninsulfat bringt Lextreit folgende Mittheilung: Bekanntlich soll Strychninsulfat nach der französischen Pharmacopöe von 1866 folgender Formel $C^{42}H^{44}N^4O^4S^2H^4O^8 + 7H^2O$ entsprechen. Diese 1838 von Regnault aufgestellte Formel wird von der Mehrzahl der chemischen Lehrbücher reproducirt. 1855 wurde von Schabus ihre Richtigkeit bezweifelt; später haben Des Cloizeaux

1) Vergl. Archiv der Pharmacie. Octbr. 1880. Seite 310.

und Rammelsberg verschiedene Hydrate des Strychninsulfates, besonders die Salze mit 5, 6 und $6\frac{1}{2}$ H^2O beschrieben, sie erwähnen jedoch keines Sulfates mit $7H^2O$. Verf. untersuchte viele Proben von Strychninsulfat, das für den Bedarf der Pharmacie hergestellt war und aus verchiedenen Bezugsquellen stammte, fand aber, dass keines derselben der Pharmacopöeformel entsprach, sondern dass saures und neutrales Sulfat mit einander verwandt werden. Diese verschiedenen Producte enthalten Strychnin in Verhältnissen, die zwischen 78,04 % (für das neutrale Sulfat mit $5H^2O$ und 71,36 Procent (für das saure Sulfat) variiren, was einem Unterschiede von 6,67 % Alkaloïd entspricht. Verf. stellte Versuche an, um die Hydrate des Strychninsulfates zu erforschen, die unter den gewöhnlichen Krystallisationsbedingungen sich bilden und nach welchem Verfahren zu arbeiten ist, um stets ein Salz von constanter Zusammensetzung zu erhalten.

Saures Strychninsulfat bildet sich, wenn man in wässriger oder alkoholischer Lösung ein Molecül Schwefelsäure auf ein Molecül Strychnin einwirken lässt; es schliesst 2 Mol. Krystallwasser ein und hat die Formel: $C^{21}H^{22}N^2O^2, SH^2O^4 + 2H^2O$.

Es krystallisirt in dünnen Nadeln, die kurz sind, wenn sie bei hoher Temperatur sich bilden, aber mehrere Centimeter lang werden können, wenn man die Lösung bei niedriger Temperatur verdunsten lässt. Seine Verwendung zu medicinischen Zwecken sollte untersagt werden, da es vor den neutralen Salzen keine Vortheile voraushat und zu subcutanen Injectionen, wegen seiner Causticität, nicht ohne schlimme Folgen verwandt werden kann. Unter 5 aus dem Handel bezogenen Proben fand Verf., 3 die nur aus saurem Sulfat bestanden.

Zur Darstellung des neutralen Sulfaltes mit $5H^2O$ wurden:

10 Th. kryst. Strychnin,
1,27 - reine Schwefelsäure
und 50 - rectificirter Alkohol genommen.

Das Strychnin wird verrieben, mit dem Alkohol in einen Kolben gebracht und dann, ohne eine vollständige Auflösung abzuwarten, die Schwefelsäure zugesetzt und schwach erwärmt. Ist alles gelöst, so nimmt man vom Feuer und lässt krystallisiren. Da 1 Theil des Salzes sich in 75 Theilen Alkohol löst, so liefert das Verdampfen der Mutterlauge neue Krystalle. Nimmt man statt rectificirten verdünnten Alkohol, so werden die erhaltenen Krystallprismen sehr gross; mit einem Alkohol unter 50° können jedoch die Prismen mit den viereckigen Tafeln des Hydrates mit $6H^2O$ gemischt sein. Es ist daher jedenfalls die Verwendung von rectificirtem Alkohol vorzuziehen. Zu der Darstellung des Sulfates mit $6H^2O$ nimmt man:

10 Th. Strychnin,
1,27 - reine Schwefelsäure
und 35 - dest. Wasser.

Das pulverisirte Strychnin bringt man in das Wasser, dem man vorher die Schwefelsäure zugesetzt hatte und erhitzt zum Sieden. Nach vollendeter Lösung nimmt man vom Feuer. Erfolgt die Krystallisation bei 70°, so ist das Product nur aus Sulfat mit $6H^2O$ gebildet, wie auch die Krystallform ausfalle; über 70° kann man ein Gemenge der Salze mit $5H^2O$ und $6H^2O$ erhalten.

Man kann also das neutrale Sulfat des Strychnins in zwei verschiedenen Hydratzuständen erhalten, je nachdem man mit einer alkoholischen oder wässrigen Lösung arbeitet: im ersten Falle sind die Krystalle nur aus dem Salze mit $5H^2O$ gebildet, wie auch sonst die Temperaturbedingungen sind, wofern man nur rectificirten Alkohol nimmt; in dem zweiten Falle ist das erhaltene Salz das mit $6H^2O$, wenn man dasjenige entfernt, das sich über 70° absetzt, was dieses Verfahren weniger praktisch erscheinen lässt. Deshalb giebt Verf. dem Verfahren mit Alkohol den Vorzug in allen Fällen, wo man besonders die Darstellung eines Salzes von constanter Zusammensetzung im Auge hat, das sich daher zu einer genauen Bestimmung der Dosis eignet. *(Journal de Pharmacie et de Chimie. Serie 5. Tome 6. pag. 259.)* *C. Kr.*

Die Behandlung des Typhus mit Salicylsäure hat Vulpian neuerdings in vielen Fällen studirt und gefunden, dass Salicylsäure in genügenden Dosen gegeben eine solche Minderung des typhösen Fiebers, verbunden mit Besserung des Allgemeinbefindens herbeiführt, dass man ihr eine Stelle bei der gewöhnlichen Behandlung dieser Krankheit anweisen soll. Auch dürfte nach Ansicht des Verf. möglicherweise bei einer Typhusepidemie Salicylsäure in kleinen Gaben genommen prophylactisch wirken. *(Journal de Pharmacie et de Chimie. Serie 5. Tome 6. pag. 249.)* *C. Kr.*

Physiologische Wirkung von Collidin. — Bekanntlich ist das Collidin eines der von Anderson im Oleum animale Dippelii aufgefundenen organischen Alkalien. Es ist eine gelbe Flüssigkeit von brennendem Geschmack, zwischen 178 und 180° siedend. Sein Geruch ist stark aromatisch; es bewirkt die Bildung von weissen Dämpfen um einen in Salzsäure getauchten Glasstab. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Oelen und Säuren. Nach Versuchen von Marcus und de Conink bringt Collidin auf der blossen Haut einen lebhaften Reiz hervor. Innerlich bewirkt es in kleiner Menge genommen: allgemeines Unwohlsein, Schwindel, Schlafsucht etc. Wurde es einem Frosche subcutan injicirt, so unterlag das Thier je nach der Dosis in $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunde. In Gaben von 5 bis 15 Centig. per Kilogramm vom Körpergewichte des Versuchsthieres hebt es die freiwilligen Bewegungen auf, lässt jedoch die Reflexbewegungen gänzlich unberührt. Es paralysirt die Functionen der Centren der Geistesthätigkeit, später erstrecken sich die

Wirkungen auf die Markcentren und die Gefäss-Schliessmuskeln. Die Temperaturerniedrigung ist beträchtlich und kann in einigen Stunden 8° erreichen. Zu gleicher Zeit ist der Blutdruck in der Kopfschlagader vermindert. Während der Vergiftung beobachtet man Speichelfluss und häufige Harnentleerungen. Die Aussonderung erfolgt in 5 — 10 Stunden; jedoch war bei einigen Thieren noch am dritten Tage nach der Vergiftung der Reflex der Hornhaut aufgehoben. Das Collidin ist fieberwidrig, paralysirt die freiwilligen Bewegungen; wirkt auf die Nerven der Hornhaut und wird vielleicht wegen dieser Eigenschaft Verwendung in der Augenheilkunde finden. *(Journal de Pharmacie et de Chimie. Serie 5. Tome 6. pag. 200. Journal de thérapeutique.)* *C. Kr.*

Zu der volumetrischen Bestimmung von Kali macht E. Burker folgende Bemerkungen: Im Juniheft des Journal de Pharmacie et de Chimie theilt Marchand eine von ihm ersonnene volumetrische Kalibestimmung mit, welche jedoch nur eine Modification des schon lange bekannten Verfahrens von Mohr ist. Hiernach fällt man das Kali als Weinstein mit Hülfe von Natriumbitartrat; der Niederschlag wird auf dem Filter mit einer kaltgesättigten Lösung von Kaliumbitartrat gewaschen, um den Ueberschuss des Natronsalzes zu entfernen, alsdann in heissem Wasser gelöst und auf alkalimetrischem Wege mit Hülfe der Normalnatronlösung bestimmt.

Marchand schlägt vor: nach Herstellung einer titrirten Lösung von Natriumbitartrat, von der jeder Cubikcentimeter einem Centigramm Kali entspricht, fällt man das Kali mit Hülfe eines Ueberschusses dieser titrirten Lösung und bestimmt dann den zugefügten Ueberschuss mit Hülfe einer titrirten alkalischen Flüssigkeit.

Verf. verglich beide Verfahren durch Versuche, indem er bei jeder Bestimmung der kleinen Weinsteinmenge Rechnung trug, die bei der Temperatur des Versuches in den Flüssigkeiten gelöst blieb. Indem er mit Kalilösungen arbeitete, die 0,5 g. reines Chlorkalium auf 10 C. C. der Flüssigkeit enthielten, erhielt derselbe als Mittel von 6 Bestimmungen:

Nach der directen Methode von Mohr: 0,5009 g.
- - indirecten - - Marchand: 0,520 -

Mohr führt schon folgende Zahlen an, die er durch die directe Methode erhielt:

Mit 1 g. Chlorkalium fand er wieder: 0,999238 g.
- 2 - Kaliumsulfat - - - 2,0002 -

Man sieht hieraus, dass die directe Methode genauer ist, wie die andere und dass letztere länger aufhält, weil sie zwei Titrirungen der Natriumbitartratlösung erfordert, die eine vor und die andere nach der Fällung des Kalis, da es wegen ihrer leichten Veränderlichkeit nöthig ist, vor jeder Operation diese Lösung erst genau zu titriren.

Marchand behauptet nun in seiner Arbeit, dass die Gegenwart von Natrium-, Magnesium- und Calciumsalzen die Operation in keiner Weise störe: dies ist, was die Natrium- und Magnesiumsalze betrifft, richtig; aber die Calciumsalze werden durch das Natriumbitartrat gefällt und wenn ihre Gegenwart bei der directen Methode nicht stört, da das gebildete Calciumtartrat neutral ist, so verursacht sie bei der indirecten Methode von Marchand um so grössere Fehler, als die Salze in stärkerem Verhältniss in dem der Analyse unterworfenen Salzgemenge vorhanden sind: jedenfalls wird es besser sein, sie vor der Bestimmung des Kalis zu eliminiren. *(Journal de Pharmacie et de Chimie. Serie 6. Tome 6. pag. 187.)* *C. Kr.*

Die mikroskopische Untersuchung von Harnsedimenten betreffend, macht Yvon auf folgenden Punkt aufmerksam: Ist Harn reich an harnsaurem Natron, so ist sein Sediment oft sehr voluminös; unterwirft man ihn nun direct der mikroskopischen Untersuchung, so läuft man Gefahr nicht alle Bestandtheile zu erkennen, die ihn bilden, weil harnsaures Natron bei seinem Absetzen stark an anderen organisirten Elementen, die es begleiten, anhaftet, ihre Form verändert und sie oft vollständig verdeckt. Diese Fehlerquelle ist um so mehr zu fürchten, je grösser der Gehalt von harnsaurem Natron ist.

Die Stoffe, die Verf. am meisten so verborgen fand, waren: Harnsäure, wenn sie kleine farblose Krystalle bildet; Calciumoxalat in kleinen Krystallen, Leukocythe, Blutkörperchen, Hefenpilze, Spermatozoen und besonders Epithelialzellen. Es ist leicht, das harnsaure Natron zum Verschwinden zu bringen und das Vorhandensein der von ihm verborgenen Körper zu zeigen; hierzu genügt, den Harn so mit Wasser zu verdünnen, dass dieses Salz aufgelöst wird. Harnsäure und Calciumoxalat lösen sich nicht: alle suspendirten Körper sammlen sich auf dem Boden des Gefässes und können leicht untersucht werden.

Ein andres rascher zum Ziele führendes Mittel, das Verf. vorzieht, besteht darin, das Sediment in einen Reagenscylinder zu bringen und denselben im Wasserbade bis gegen 50° zu erhitzen. Ist das harnsaure Natron gelöst, was sehr schnell erfolgt, so giebt man auf ein Schnellfilter, breitet, wenn abgetropft ist, das Papier aus und nimmt, leicht mit einer dünnen Klinge darüber hinstreichend, den Bodensatz weg und untersucht ihn.

Verf. will durch vorliegende Mittheilung besonders darauf aufmerksam machen, dass es häufig nöthig ist, das harnsaure Natron zu eliminiren, wenn man ein Harnsediment untersucht, widrigenfalls man sich der Gefahr aussetzt, die Gegenwart von oft sehr wichtigen Körpern nicht zu erkennen. *(Journal de Pharmacie et de Chimie. Serie 5. Tome 6. pag. 177.)* *C. Kr.*

Subcutene Injection von Chininum bihydrochloricum. Es wird ausser dem speciell für diesen Zweck geeigneten Chininum hydrochloricum carbamidatum hier und da, besonders auch in Italien, noch Chininum bihydrochloricum zu subcutanen Einspritzungen verwendet. Gegenüber den häufig lautgewordenen Klagen über unangenehme örtliche Erscheinungen bei Anwendung dieses letzteren Mittels bemerkt Dr. Galignani, dass solche hauptsächlich in einer Verunreinigung des Präparats mit Chlorbaryum ihre Ursache haben. Dasselbe wird ja durch Wechselzersetzung aus Chininbisulfat und Chlorbaryum erhalten, und ist bei ungenügendem Bisulfat die Gefahr einer Beimischung von Chlorbaryum sehr nahe liegend. Man wird deshalb gut daran thun, das Chininum bihydrochloricum jeweils vor Ingebrauchnahme mit einigen Tropfen Schwefelsäure auf einen etwaigen Gehalt an Chlorbaryum zu untersuchen. Nur den Arzt interessirt der weiterhin gegebene Rath, nach der Einspritzung durch gelinden Druck auf die betreffende Stelle die Diffusion der injicirten Lösung zu unterstützen. *(L'Orosi, Settembre 1882.)* Dr. *G. V.*

Ueber den Einfluss des arabischen Gummis bei gewissen chemischen Reactionen sagen J. Lefort und P. Thibault, die Gegenwart gewisser organischer Körper in Salzlösungen vermag die Bildung einer grossen Zahl von Niederschlägen zu verhindern. Von Weinsäure ist dieser Einfluss bekannt; nach Versuchen der Verf. besitzen mehrere neutrale Körper und besonders arabisches Gummi denselben ebenfalls. Auf diesem Prinzip beruht die therapeutische Anwendung von löslichem Schwefelquecksilber, welche seit mehreren Jahren Dr. Lambron mit dem Wasser von Luchon macht. Giesst man nemlich in dieses Schwefelwasser eine wässrige Lösung von Quecksilberchlorid, so bildet sich sofort ein Niederschlag von Schwefelquecksilber, der als schwarzes Pulver auf den Boden des Gefässes niederfällt. Wird jedoch der Quecksilberchloridlösung ein Zusatz von Gummisyrup, Sarsaparillsyrup etc. gemacht und diese Mischung in Wasser von Luchon gegossen und zwar in etwas grösserem Verhältniss als der Schwefelgehalt dieses Wassers, so bildet sich kein Niederschlag, selbst nicht nach einem Contact von mehreren Wochen.

Die Annahme Dr. Luchons, es sei hierbei die chemische Einwirkung suspendirt, so dass sich kein Schwefelquecksilber bilde, ist nicht zulässig. Das im Syrup enthaltene Gummi verhindert die Fällung, die sicher erfolgt, wenn man z. B. den Gummisyrup durch einfachen Zuckersyrup oder Glycerin ersetzt. Die Reaction erfolgt ebenso mit Schwefelwasserstoffwasser oder Lösungen von einfach Schwefelnatrium.

Die Verf. untersuchten nun, ob Gummi in gleicher Weise die Fällung verschiedener Schwefelmetalle verhindert, wenn sie mit passend verdünnten Lösungen arbeiteten. Sie bereiteten deshalb von einfach Schwefelnatrium eine titrirte Lösung, die 1,7 g. Schwe-

felwasserstoff im Liter ($^1/_{10}$ Aequivalent) enthält; sodann eine gewisse Zahl Lösungen, die äquivalent der Schwefelnatriumlösung gleichfalls $^1/_{10}$ Aequivalent der Metallsalze im Liter enthalten; und schliesslich eine klare Lösung von arabischem Gummi (1 Theil Gummi in 2 Theilen Wasser.)

Die Beobachtungen wurden in der Weise gemacht, dass man in 2 Gläser von gleichen Dimensionen zunächst 10 C. C. der zu untersuchenden Lösung brachte, in das eine der Gläser 3 C. C. von der Gummilösung und in das andre 3 C. C. destillirtes Wasser zufügte und dann in jedes Glas 10 C. C. Schwefelnatriumlösung goss und schnell umschüttelte. Nachstehende Aufstellung zeigt die auf diese Weise erhaltenen Resultate:

	Ohne Gummi.	Mit Gummi.
1) Bleiacetat	Schwarzer Niederschlag	Braune klare Lösung
2) Silbernitrat	do.	Schwarze klare Lösung
3) Eisenoxydulsulfat	do.	do.
4) Manganoxydulsulfat	Fleischrother Niederschlag	Hellbraune klare Lösung
5) Quecksilberchlorid	Schwarzer Niederschlag	Dunkelbraune klare Lösung
6) Kupfersulfat	do.	do.
7) Zinksulfat	Weisser Niederschlag	Farblose klare Lösung
8) Chlorantimon in salzsaurer Lösung	Orangegelber Niederschlag	Orangegelbe klare Lösung
9) Arsenige Säure	Citronengelber Niederschlag	Citronengelbe klare Lösung.

Unter den oben angegebenen Bedingungen verhinderte also das Gummi immer die Fällung der Schwefelmetalle. In concentrirten Lösungen oder wenn die Menge des Gummis sehr gering ist, beobachtete man mehr oder minder unvollständige Fällungen. Die Metallsalze verhalten sich in Gegenwart von Gummilösungen ähnlich wie die Schwefelmetalle. Auch bei der Bildung gewisser Niederschläge zeigt sich die Einwirkung des Gummis. So bildeten:

1) Neutrales Ammoniumphosphat und Chlorcalcium:
   Ohne Gummi: weissen gallertartigen Niederschlag.
   mit Gummi: farblose klare Lösung.
2) Urannitrat und Ferrocyankalium:
   Ohne Gummi: chocoladebraunen Niederschlag,
   mit Gummi: braune klare Lösung.

3) Eisenchlorid in sehr verdünnter Lösung und Ammoniak:
Ohne Gummi: braunen gallertartigen Niederschlag
mit Gummi: hellbraune klare Lösung.

Auf gleiche Weise bildet sich kein Niederschlag mit Tausendstel-Lösungen folgender Alkaloïde: Chinin, Cinchonin, Morphin, Strychnin, Brucin und Veratrin bei Gegenwart von Gummi und den gewöhnlichen Reagentien für Alkaloïde: Ammoniumphosphomolybdat, Kaliumquecksilberjodid und Tannin, welche Thatsache von toxycologischem Interesse sein dürfte. Auch gewisse Pflanzenaufgüsse, so besonders der Thee wiedersetzen sich ebenso wie Gummi der Fällung von Schwefelquecksilber. Die Flüssigkeit nimmt hierbei nur eine viel dunklere Farbe an in Folge der Anwesenheit von gebildetem Schwefelquecksilber. Dieses Nichtgefälltwerden verdünnter Lösungen bei Gegenwart von Gummi ist jedoch nicht ganz allgemein: so werden Jodblei, Jodquecksilber, Baryumsulfat und Bleicarbonat aus den gummihaltigen Lösungen zwar viel langsamer, aber fast ebenso vollständig wie aus destillirtem Wasser gefällt.

Die Verfasser sprechen sich gegen Dr. Lambrons Ansicht aus, dass hierbei eine Modification der gewöhnlichen Reactionen statthabe und finden, dass wenn eine Fällung nicht erfolgt, die starke Färbung der Mehrzahl der gummihaltigen Lösungen, mit jener der über den Niederschlägen stehenden Flüssigkeit verglichen, beweist, dass die Verbindungen sich wohl gebildet haben, dass sie jedoch, wenn nicht in Lösung, so doch wenigstens in feinster Vertheilung sich darin befinden, so dass sie durch alle Filter hindurchgehen und dass das Mikroskop darin selbst mit den stärksten Vergrössungen keine Spur eines darin suspendirten Körpers entdecken kann. Es ist nicht anzunehmen, dass Gummi die Eigenschaft Schwefelmetalle oder Metalloxyde aufzulösen besitze, wie in dieser Richtung mit den frischgefällten Niederschlägen angestellte Versuche bewiesen, von denen selbst durch sehr concentrirte Gummilösungen keiner aufgelöst wurde.

Bei der Bestimmung des Gummigehaltes im Gummisyrup ist es hiernach gut zu erklären, warum das Verfahren zu vermeiden ist, das darin besteht, mit basischem Bleiacetat zu fällen und die Bleiverbindung durch Schwefelwasserstoff zu zersetzen; das Filtriren erweist sich hier als unausführbar. Das beste Mittel besteht darin, das Bleimagma durch Kochen mit einer concentrirten Lösung Ammoniumcarbonat zu zersetzen. Arabisches Gummi verhindert also die Bildung des grössten Theils der Niederschläge, wenn man mit verdünnten Lösungen arbeitet.

In diesem Falle erfolgen die gewöhnlichen Reactionen, die gebildeten Verbindungen scheiden sich jedoch nicht ab, weder durch Filtriren noch durch verlängertes Stehenlassen. Hieraus folgt die Nothwendigkeit, das Gummi und analoge Körper zu eliminiren, wenn man gewisse Bestimmungen ausführen will und wird es schliesslich

möglich, wie dies Dr. Lambron mitgetheilt hat, eine gewisse Zahl unlöslicher therapeutischer Mittel in flüssiger Form und gewohnter Weise zu geben. *(Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome 6. pag. 169.)* *C. Kr.*

Die wirksamen Bestandtheile von Buxus sempervirens sind nach Alessandri das Buxin und Parabuxin und werden der Rinde zusammen mit einem bitteren Harz durch verdünnte Säuren entzogen. Dieselben in der Wärme auf die Rinde wirken zu lassen, besonders wenn es Mineralsäuren sind, ist nicht vortheilhaft, da man sonst beim Fällen mit Alkalien einen sehr complexen Niederschlag erhält. Am besten eignet sich zum Ausziehen eine kalte, verdünnte Oxalsäurelösung, weil diese sehr wenig Harz mit aufnimmt. Aber auch hier soll die Maceration nicht länger als zehn Stunden dauern, wo dann der Auszug den grössten Theil der wirksamen Stoffe enthält. Fixe Aetzalkalien, Ammoniak oder Natriumcarbonat fällen aus ihm das in erster Reihe wirksame Buxin, zugleich aber auch die genannten beiden anderen Körper. Wird dieser gemischte Niederschlag zunächst mit ammoniakalischem Wasser gut ausgewaschen, so nimmt später aus dem getrockneten der Aether das Buxin hinlänglich rein auf. Die beiden anderen Stoffe werden durch Verseifung des Harzes mit Baryt oder Kalk getrennt.

Das Buxin reagirt alkalisch und geht mit nahezu allen Säuren Verbindungen ein. Das Sulfat lässt sich nicht krystallisirt erhalten, wohl aber das hellgelbe Acetat und das ebenso gefärbte Citrat, welche beiden man durch Auflösen der Base in der betreffenden verdünnten Säure erhält. Anders verhält sich die Salpetersäure gegen Buxin, indem sie es schon in der Kälte in orangerothes Nitrobuxin überführt, welches sich in Wasser und Weingeist, aber weder in Aether noch in Chloroform auflöst. *(L'Orosi, Agosto 1882.)* Dr. *G. V.*

Bestimmung des Leimgehaltes von Peptonen ist ein häufiges Erforderniss, da die Versuchung sehr nahe liegt, den verhältnissmässig theuern medicinischen Peptonen einen werthlosen Körper zuzusetzen. Der Nachweis einer solchen Beimischung von Leim ist nicht ganz einfach zu führen, weil die gewöhnlichen leimfällenden Reagentien auch die Peptone niederschlagen. Magnesiumsulfat macht zwar insofern eine Ausnahme, als es letztere nicht fällt, allein es eignet sich nicht gut zur quantitativen Bestimmung, weil es in Substanz in die Lösung bis zu deren Uebersättigung eingeführt werden muss, um den Leim zu präcipitiren, und diese Fällung ist ausserdem keine vollständige. Dagegen soll nach Freire Calciumbichromat, welches man durch unvollständige Sättigung von Chromsäure mit Calciumcarbonat erhält, zu erwähntem Zwecke sehr gut geeignet sein. Man verdünnt behufs seiner Anwendung die Peptonlösung bis zur annähernden Durchsichtigkeit und fügt von

der Calciumbichromatlösung tropfenweise solange zu, als noch Leim gefällt wird, worauf man das Ganze auf ein Saugfilter bringt und den auf dem Filter verbleibenden coagulirten Leim endlich trocknet und wägt. *(Ann. di Chim. appl. alla Farm. ed Med. Ottobre 1882.)*

Dr. *G. V.*

Eine neue Verfälschung des Kaffee's scheint grössere Dimensionen annehmen zu wollen, wenigstens wird sie von Sormani in Pavia als ein häufiges Vorkommniss bezeichnet. Es handelt sich hier nicht etwa um eine der längst bekannten Beimischungen fremder Vegetabilien zu geröstetem und gemahlenem Kaffee, sondern um ein reines Artefact, bestehend aus dem Mehle von Bohnen und Eicheln, mit einem mässigen Zusatze von Cichorie und zur Erhöhung des specifischen Gewichts von Quarzpulver. Aus diesen Stoffen wird ein Teig geknetet und dieser durch besondere Maschinen in die Form von rohen Kaffeebohnen gebracht, welche nach dem Trocknen dem ächten Kaffee auch in der Farbe so ähnlich sehen, dass sie letzterem untermischt werden können. In einzelnen Kaffeesorten fanden sich bis zu 50 Procent dieses Kunstproductes, welches sich auch beim Rösten nicht verräth, da es sich ebenfalls dunkel brennt. Dagegen genügt ein einfaches Einweichen in Wasser, in welchem die falschen Bohnen bald zerfallen, zur Entdeckung des Betrugs. *(Ann. di Chim. appl. alla Farm. ed Med. Ottobre 1882.)*

Dr. *G. V.*

Nachweis von Campeche-Farbstoff im Wein. — Wenn es auch nicht gerade an Methoden mangelt, um eine künstliche Rothfärbung des Weins mit Campechenholz nachzuweisen, so sind solche doch grossentheils etwas umständlich in der Anwendung, so dass ein zu gleichem Zwecke von Boni Domenico empfohlenes einfaches Verfahren immerhin willkommen sein mag und Beachtung verdient, um so mehr, da es von jedem Laien ausgeführt werden kann. Man bringt eine kleine Menge des zu untersuchenden Rothweines in ein Trinkglas und setzt unter Umrühren tropfenweise so lange Kalkmilch zu, bis die Farbe vollständig umgeschlagen hat, worauf man den Inhalt einige Zeit der Ruhe überlässt. Enthielt der Wein keinen fremden Farbstoff, so wird der entstandene Bodensatz von der gelbgrünen Farbe des welken Laubes erscheinen, wogegen er ultramarinblau ist, wenn Campechenholz mit oder ohne Zusatz von Kalialaun zum Auffärben benutzt wurde, und sei es auch in sehr geringer Menge. Eine chocoladebraune Farbe des Bodensatzes verräth Fuchsin, eine tiefgrüne Kirschsaft, eine violette Cochenille. Zur Bestätigung des etwa für Anwesenheit von Campecheauszug sprechenden Resultates und zur Controle des Versuches wird der Gesammtinhalt des Glases auf ein Filter gebracht, von dem auf letzterem verbliebenen Niederschlag etwas in einen Reagircylinder

gegeben, hier mit Wasser verdünnt und gerade soviel verdünnte Schwefelsäure zugetropft, dass die rothe Farbe wieder hergestellt wird. Jetzt fügt man eine zur Ausfällung der gelösten Salze genügende Menge absoluten Alkohol zu und filtrirt nochmals. Versetzt man dieses Filtrat mit wenigen Tropfen Ammoniummolybdat, so wird die vorhandene Färbung in tief Purpurroth übergehen, wenn mit Campechenholz gefärbt war, dagegen unverändert bleiben, wenn man mit reinem Wein zu thun hatte. *(Ann. di Chim. appl. alla Farm. ed Med. Ottobre 1882.)* Dr. *G. V.*

Fettsubstanzen im Reis. — Der eigenthümlich ranzige Geruch, welchen die bei der Zurichtung des Reises für den Handel sich ergebenden Abfälle verbreiten, wenn sie den atmosphärischen Einflüssen preisgegeben liegen bleiben, brachte Giacomo Campari auf den Gedanken nachzuforschen, ob sich in diesen sonst nur als Geflügelfutter oder zur Fütterung anderer Hausthiere verwendeten Abfällen, besonders in den dabei befindlichen Reiskeimlingen nicht etwa so beträchtliche Fettmengen vorfänden, dass die technische Ausbeutung lohnend würde. Die zu diesem Behufe sorgfältig ausgelesenen Keimlinge wurden getrocknet, gepulvert und mit Schwefelkohlenstoff erschöpft. Nach dem Abdestilliren des letzteren hinterblieben vom Gewicht der angewendeten Keimlinge über 22 Proc. eines hellgelblichen, eigenartig nach Reiskleie riechenden Fettes, welches bei 32° schmilzt, bei 28° wieder erstarrt, sich in Aether, Benzin und Schwefelkohlenstoff vollständig, in kaltem Weingeist nur wenig, in heissem zum grossen Theile auflöst, um sich aus letzterer Lösung beim Erkalten wieder abzuscheiden. Dieses Fett hat ein specifisches Gewicht von 0,93, bildet sowohl mit den Alkalien, wie mit den Erdalkalien Seifen, von denen besonders die hell strohgelbe Natronseife sich durch Geruchlosigkeit und feste Consistenz auszeichnet, und enthält 95,5 Procent Fettsäuren, unter welchen Palmitinsäure in erster Linie steht und auch durch fractionirte Fällung mit Magnesiumacetat isolirt werden kann. *(Annali di Chim. appl. alla Farm. ed alla Med. Sett. 1882.)* Dr. *G. V.*

Ein Reagens auf Kaliumverbindungen. — Gelegentlich einer Mittheilung über eine Trennungsmethode von Kali, Natron und Magnesia, welche einen zu relativen Werth besitzt, um ihre vollständige Wiedergabe hier zu rechtfertigen, erwähnt Giacomo Campari ein Erkennungsmittel für Kaliumverbindungen, welches um so eher erwähnt werden darf, als wir an Kalireagentien nicht reich sind. Es ist dieses ein Doppelthiosulfat von Wismuth und Natron, welches mit Kaliumsalzen in Berührung alsbald zu einer Wechselzersetzung Veranlassung giebt, bei welcher Wismuthkaliumthiosulfat und ein Natriumsalz entsteht nach der Gleichung:

$$Na^3Bi(S^2O^3)^3 + 3\,KCl = 3\,NaCl + K^3Bi(S^2O^3)^3.$$

Das Wismuthkaliumthiosulfat aber besitzt eine lebhaft citronengelbe Farbe und ist vollständig unlöslich in starkem Weingeist. Man bereitet sich das Reagens auf folgende Weise: Ein Theil basisch salpetersaures Wismuth wird bei gewöhnlicher Temperatur in möglichst wenig Salzsäure gelöst. Daneben bereitet man sich eine Lösung von 2 Theilen reinem krystallisirtem Natriumthiosulfat gleichfalls in möglichst wenig Wasser, und bringt beide Lösungen auf ein gleiches Volumen, indem man der weniger Raum einnehmenden das erforderliche Wasser noch zusetzt, worauf man beide gesondert zum Gebrauche aufbewahrt. Im Bedarfsfalle werden von jeder dieser Lösungen 2 bis 3 Tropfen gemischt und mit 5 C. C. Alkohol verdünnt. Man erhält so eine farblose, klare Flüssigkeit, welche mit festen oder gelösten Kaliumverbindungen alsbald die erwähnte gelbe Färbung hervorruft. *(Annali di Chimica applicata alla Farmacia ed alla Medicina, Settembre 1882.)* Dr. *G. V.*

Gerinnbarkeit des Blutes. — Dass sowohl Blut als Lymphe unter gewissen Umständen durch Peptoneinspritzungen ihre Fähigkeit, spontan zu gerinnen, einbüssen, haben die Beobachtungen von Albertoni und Schmidt schon früher erwiesen. Es ist das Verdienst von Giulio Fano, näheres über die Ursache oder doch über die Bedingungen dieser Erscheinung ermittelt zu haben. Er hat gezeigt, dass durch eine Einspritzung von reinstem Pepton, welches die Reaction mit Essigsäure und Ferrocyankalium aushält, sich also gegen diese indifferent verhält, im Blute ein Körper entsteht, welcher die Coagulation verhindert. Zum Gelingen des Experiments ist es nothwendig, dass nicht weniger als 0,3 g. Pepton auf das Kilo Körpergewicht auf einmal dem Versuchshund injicirt werden und dass während der vorausgegangenen Stunden das Thier nicht schon einmal eine erfolgreiche Einspritzung erhalten hatte. Dieser im Blute nach der Injection entstehende Körper ist das Product einer modificirenden Wirkung des Peptons auf die Blutbestandtheile und zwar höchst wahrscheinlich auf die Albuminoïde des normalen Kreislaufplasmas. Aus frisch entnommenem, durch Einspritzungen zuvor peptonisirtem Blutplasma wird der die Gerinnbarkeit aufhebende, übrigens noch nicht isolirt und rein dargestellte Körper durch Kohlensäure gefällt, gelangt jedoch, wenn wieder in den Kreislauf gebracht, aufs Neue zur Lösung und beraubt dann wie vorher das Blut seiner Gerinnfähigkeit.

Das Plasma aber, aus welchem durch Kohlensäure jener Körper gefällt wurde, hat damit seine Gerinnbarkeit wieder erlangt und gerinnt in der That schon während des Einleitens der Kohlensäure. Aber auch noch auf anderem Wege vermag man die das Gerinnen unmöglich machende Eigenschaft der fraglichen Peptonverbindung aufzuheben. Langsam geschieht dies schon durch Verdünnen des peptonisirten Blutes mit seinem gleichen Volum Wasser, sehr rasch

dagegen durch Erwärmen auf 100°, so dass dort auf eine langsame, hier auf eine plötzliche Entmischung des in Rede stehenden Körpers geschlossen werden darf. *(Ann. de Chim. applic. alla Farm. ed alla Med. Settembre 1882.)* Dr. *G. V.*

Ueber Cadaveralkaloïde. — Seit Selmi's interessanten Veröffentlichungen über die Ptomaïne sind es besonders italienische Chemiker, welche dieses Gebiet weiter durchforschen. So ist von Professor Adolfo Casali neuerdings wieder eine sehr eingehende Studie über „die basischen Körper in gefaulten thierischen Substanzen" erschienen, deren positive Ergebnisse in wenigen Sätzen gipfeln. Hiernach können die Cadaveralkaloïde den ächten Pflanzenbasen nicht an die Seite gestellt werden und unterscheiden sich von den letzteren sowohl durch ihre Bildungsweise als auch durch ihre grosse Unbeständigkeit gegenüber der Einwirkung von Wärme, Sauerstoff und Schwefelsäure. Ferner vermögen sie nicht gleich den eigentlichen Alkaloïden unlösliche Chloroplatinate und Chloroaurate zu liefern.

Ihrer Zusammensetzung nach sind die Ptomaïne als Amidverbindungen, mitunter auch als Amine zu betrachten. Die über die Fäulniss gemachten Untersuchungen berechtigen nämlich zu der Annahme, dass dieser Zersetzungs- und Dissociationsvorgang, als dessen Producte Albuminoïdderivate von Amidcharakter auftreten, noch weiter fortschreiten und dabei neue Amide und verwandte Verbindungen liefern müsse. Dazu kommt, dass die Fäulnissalkaloïde im Allgemeinen doppelte chemische Function besitzen, eine rasche, energische und constante reducirende Wirkung auf verschiedene Reagentien, insbesondere auf Chlorgold ausüben und endlich unter dem Einflusse von Oxydationsmitteln, einschliesslich desjenigen der salpetrigen Säure und des Kaliumnitrats stets Stickstoff frei machen. *(Annali di Chimica, Agosto e Settembre 1882.)* Dr. *G. V.*

Desinficirung der Krankenzimmer nach ansteckenden Krankheiten. — Nach der Ansicht von Vallin sollte durch Polizeiverordnung die Desinficirung des Krankenzimmers und der vom Kranken benutzten Gegenstände bei folgenden Krankheiten befohlen werden. Blattern, Scharlach, Masern, Diphtheritis, Ileotyphus, Flecktyphus, Cholera, Kindbettfieber. Die Desinficirung ist ganz besonders geboten in Gasthöfen, Logirhäusern und überhaupt von einer grössern Anzahl Menschen gemeinschaftlich bewohnten Häusern. 2) Bedingung dieser Massregeln sind: Anzeigepflicht für alle ansteckenden Krankheiten, Anstellung von mit Ausführung und Ueberwachung derselben betrauten Beamten, und Strafbestimmungen für Unterlassung. 3) Die Verordnungen müssen kurz und genau abgefasst und von Instructionen begleitet sein, welche jeden Bewohner eines von einer ansteckenden Krankheit befallenen Hauses

eingehändigt werden und bei Gefahr einer solchen reichlich zur Vertheilung kommen müssen. Diese Instructionen könnten folgende Empfehlungen enthalten, welche verschieden sein werden, je nachdem der Kranke das Zimmer noch bewohnt, oder es in Folge von Heilung, von Tod oder Wegzug verlassen hat.

A. Maassregeln vor und während der Krankheit.

Das Krankenzimmer soll von der übrigen Wohnung getrennt sein, ohne Verbindung mit andern bewohnten Zimmern. Der Verschluss der Thüren durch mit desinficirender Lösung getränkte Gardinen oder Vorhänge kann nur geringe Dienste leisten. Evacuirung der anstossenden Zimmer ist vorzuziehen. Vor oder bei Ankunft der Kranken müssen alle nicht absolut nöthigen Gegenstände, welche leicht inficirbar sind, aus dem Zimmer entfernt werden, um deren spätere Desinficirung oder Zerstörung zu vermeiden. Die Zahl der Besucher und Pfleger ist auf das Minimum zu beschränken. Letztere sollen stets über ihrer Kleidung eine Art Ueberwurf oder langen Schutzrock aus leicht zu waschenden Leinen tragen, um ihre Kleider vor jeder Verunreinigung zu bewahren. Im Fall sie vorübergehend das Zimmer verlassen müssen, müssen sie diesen Ueberwurf abziehen und im Zimmer zurücklassen. Jeder Besucher soll sich die Hände in einer Thymol- oder Carbollösung waschen. Die vom Kranken benutzte Körper- und Bettwäsche, Verbandzeug etc., muss sofort in ein im Krankenzimmer oder dessen Nebenräumen stehendes Becken getaucht werden, welches eine desinficirende Lösung enthält. Nach einigen Stunden Eintauchens werden die Stücke ausgerungen und sofort zum Auskochen geschickt. Schwämme, Instrumente, Röhren etc. müssen auf gleiche Weise gereinigt werden. Der Boden muss behufs täglicher Entfernung des Staubes mit feuchtem Sande bestreut werden. Bei Krankheiten mit Schuppenabschülferung ist es gerathen, den Boden fortwährend mit einer dünnen Schicht Sand bedeckt zu halten, welcher durch Beimischung eines zugleich antiseptischen und hygroscopischen Salzes feucht bleibt. Der Kehricht soll täglich im Krankenzimmer selbst verbrannt werden. Häufiges Ausklopfen und Ausschütteln der Bettdecken und Matratzen ist zu vermeiden. Es ist besser, das Bettzeug von Zeit zu Zeit zu erneuern und jedesmal einem gründlichen Reinigungsprocesse zu unterwerfen. Die mit Häcksel gefüllten Säcke leisten in solchen Fällen gute Dienste. Es ist vortheilhaft, im Krankenzimmer fortwährend ein helles und lebhaftes Feuer zu unterhalten, durch welches die Zimmerluft gereinigt und theilweise erneuert und die Verbreitung der Miasmen nach aussen verhindert wird. Continuirliche Ventilation durch ein Luftloch oder eine offene Scheibe wird die Reinigung und Desinficirung begünstigen. In gewissen Fällen ist es nöthig, gegen die Wände und in die Luft des Zimmers desinficirende Flüssigkeit zu zerstäuben. Die Wände sollen wöchentlich wenigstens zweimal

mit einem Schwamm oder Tuch mit einer gleichen Lösung abgerieben werden. Den Nutzen und die Unschädlichkeit gewisser Gasentwickelungen im Krankenzimmer, wie Sauerstoff, Ozon, Stickstoffäther, oder Aethylnitrit, schweflige Säure, salpetrige Säure, in kleinen, fortwährend erneuerten Mengen hat die Erfahrung noch nicht genügend bewiesen. Doch lässt sich von diesen Mitteln schon jetzt ein gewisser Nutzen für Desinficirung und Zerstörung der Miasmen annehmen. Im Todesfalle muss die Leiche mit einer starken Chlorzinklösung gewaschen, das Leichentuch mit derselben Lösung angefeuchtet werden. Der hermetisch verschlossene Sarg muss bis zur Fortschaffung im Sterbezimmer bleiben.

B. Maassregeln nach Evacuirung des Zimmers.

Jedes Zimmer, welches von einem Kranken bewohnt war, der an einer der oben genannten Krankheiten litt, muss der Desinficirung unterworfen werden. Die praktischste und wirksamste Methode der Desinficirung besteht in Räucherung und wird dieselbe am besten durch Entwickelung einer grossen Menge von Untersalpetersäure erreicht. Langsame und lang fortdauernde Entwickelung von Stickstoffoxyden und salpetriger Säure mit Hülfe der Krystalle der Bleikammern scheint sehr vortheilhaft, doch muss weitere Erfahrung den Nachweis ihres Nutzens und ihrer Unschädlichkeit liefern. Gegenwärtig ist noch die schweflige Säure das praktischste, zuverlässigste und wohlfeilste Desinfectionsmittel für Wohnungen. Nach dieser Räucherung müssen nackte Wände abgekratzt und mit einfachem Kalkwasser, ohne Zusatz von Leim oder Kreide geweisst werden. Die Firnisse werden mit Bleichkalklösung gewaschen, Tapeten abgerissen und durch neue ersetzt. Woll- und Seidenstoffe ertragen die Räucherung mit verdünnter schwefliger Säure. Kleider und sonstige Gewebe müssen im Zimmer aufgehangen werden, damit die Säure leichten Zutritt hat. Zahlreiche Versuche haben ergeben, dass diese während 2 Stunden fortgesetzte Erhitzung, sowie Dampf von 110° C. die Stoffe nicht schädigt und die Krankheitskeime fast alle tödtet. Die Sporen allein widerstehen einer Temperatur von 130° C., sowie einer sehr concentrirten schwefligen Säure. Die Matratzen müssen dem Dampfe oder trockner erhitzter Luft ausgesetzt werden. *(Vom vierten internat. Congr. f. Hygiene in Genf durch Med. chirurg. Rundschau. Jahrg. XXIII. pag. 855.)* *C. Sch.*

Die Werthbestimmung des essigsauren Kalks, des als Rohmaterial zur Essigsäurefabrikation dienenden Holz- oder Weisskalkes geschieht nach zwei verschiedenen Methoden, deren eine auf der Bestimmung der wasserlöslichen Kalksalze beruht, während die andere den Gehalt an wasserfreier Essigsäure durch Destillation mit einer Mineralsäure und Titrirung des Destillates bestimmt. Die erstere Methode ist insofern nicht ganz genau, als das Rohmaterial

neben dem essigsauren Kalk meist Aetzkalk enthält in Folge von Ueberhitzung, doch ist sie als gültig im englischen Handel sanktionirt.

Amerikanische Fabrikanten bedienen sich nach Stillwell und Gladding allgemein der Destillationsmethode mit Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure; bei Anwendung von Salzsäure liegt der Nachtheil darin, dass etwas Salzsäure mit übergeht und eine Correction der Titrirung nöthig macht, dagegen wirkt die Säure nicht auf etwa vorhandene organische Substanz und gestattet die Lösung des Chlorcalciums das Abdampfen bis auf ein geringes Volumen und somit ein völliges Austreiben der Essigsäure. Die Destillation mit Schwefelsäure hat drei Schattenseiten; einmal concentrirt sich die Lösung erheblich während der Operation und die Schwefelsäure wirkt dann auf die organische Substanz unter Bildung von schwefliger Säure, die mit der Essigsäure übergeht; vermeiden lässt sich dieser Uebelstand durch Destillation im Dampfstrom. Ferner verursacht der gebildete schwefelsaure Kalk ein Stossen der Flüssigkeit, das zwar ebenfalls durch den Dampfstrom gemildert wird und endlich enthält das zu untersuchende Präparat häufig Chlorcalcium oder Chlornatrium, was ein Salzsäure haltendes Destillat zur Folge hat; letzterer Missstand lässt sich umgehen durch Zusatz von schwefelsaurem Silber zu der Lösung vor der Destillation.

Diesen Methoden gegenüber erweist sich am besten die Destillation mit Phosphorsäure, die vor Allem nicht auf die organische Substanz wirkt; der Retorteninhalt kann bis auf ein geringes Volum abgedampft werden, ohne dass etwa vorhandenes Chlorcalcium oder Chlornatrium zersetzt wird. Bei Anwendung des fünffachen Gewichts Phosphorsäure auf den essigsauren Kalk löst sich der gebildete phosphorsaure Kalk rasch wieder und die Destillation verläuft ruhig und ohne Stossen, wird aber durch Anwendung eines Dampfstromes sehr beschleunigt. Selbstverständlich muss die Phosphorsäure völlig frei sein von Salpetersäure und anderen flüchtigen Säuren. *(Journ. of the Amer. Chem. Soc. IV., 104. New Remed. Vol. XI., No. 9. p. 258.)*
M.

Von Jodverbindungen des Wismuths sind besonders zwei näher untersucht, das schwarze Wismuthtrijodid BiJ^3 und das rothe Oxyjodid $BiOJ$, deren ersteres durch Erhitzen von Wismuthtrisulfid mit Jod, oder durch Zusammenschmelzen von Wismuthmetall und Jod erhalten wird, letzteres durch längeres Erhitzen des Trijodids sich bildet. Geeigneter erscheint die in neuerer Zeit von Pattison Muir gegebene Bereitungsart, eine Lösung von Wismuthtrijodid in Jodwasserstoffsäure in eine bestimmte Menge Wasser zu giessen, wobei bei Anwendung von wenig kaltem Wasser das schwarze Trijodid, mit viel heissem Wasser das rothe Oxyjodid krystallinisch erhalten wird.

Wie das Wismuth überhaupt geneigt ist, basische Salze zu bilden, so zeigt es sich auch bei den Jodverbindungen; aus einer Lösung des Subnitrates in Salpetersäure erhält man nach F. W. Fletcher und H. P. Cooper durch Jodkalium einen Niederschlag, der je nach der Menge freier Salpetersäure citronengelb oder in dunkleren Schattirungen bis tief orangeroth ausfällt, dagegen rein gelb ist, wenn die Lösung des Subnitrates vorher mit essigsaurer Natriumlösung geschüttelt wurde. Am einfachsten macht sich die Operation durch Eingiessen der verdünnten Lösung des Subnitrates in eine Mischung von Jodkalium und essigsaurem Natrium in wässriger Lösung. Das so erhaltene Wismuthjodid, das der Zusammensetzung $BiJ^3, 5Bi^2O^3$ oder $3BiOJ, 4Bi^2O^3$ entspricht, löst sich spärlich in Essigsäure, leicht in Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure unter Freiwerden von Jod. Mit Zink und verdünnter Schwefelsäure digerirt, wird Wismuth reducirt und Jodzink geht in Lösung. Da die Formel des Wismuthtrijodids BiJ^3, die des Oxyjodids $BiOJ$ ist, so lässt sich letzteres entstanden denken aus:

1 Mol. BiJ^3 und 1 Mol. Bi^2O^3.

$$BiJ^3 + Bi^2O^3 = 3BiOJ.$$

Dass zwischen dem letzteren und dem gelben Jodid noch verschiedene Uebergangsverbindungen existiren, dafür spricht die Verschiedenheit in der Farbe der erhaltenen Verbindungen, je nach dem angewandten Mengenverhältniss von Jod und Wismuth. *(The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 639. p. 250.)* *M.*

Unterscheidung der verschiedenen Stärkearten mittelst des Quellungsverfahrens. — Die Eigenschaft der verschiedenen Stärkearten, zum Aufquellen in Wasser bestimmte Temperaturgrade zu erfordern, von denen sich in manchen Fällen Schlüsse auf die Abstammung ziehen lassen, ist bereits praktisch verwerthet worden, speciell für Marantastärke, doch steht der Anwendung der Methode die Schwierigkeit der genauen Beihaltung der bestimmten Temperatur im Wege, weshalb W. H. Symons vorschlägt, das Quellen der Stärke anstatt bei einer bestimmten Temperatur, in alkalischen Lösungen von bestimmtem Procentgehalt zu beobachten. Am geeignetsten erwies sich Aetznatron in Lösungen von 0,5 bis 1,5 pCt.; zum Zwecke der Untersuchung wird je 0,1 g. Stärke mit 1 ccm. der verschieden starken Lösungen zusammengebracht und nach zehn Minuten langem Stehen und öfterem Umschütteln unter dem Mikroskop beobachtet. Man bemerkt hierbei, dass bei einem bestimmten Gehalt der Alkalilösung nur wenige Körner gequollen sind, bei einem weiteren die Mehrzahl und bei einem noch höheren endlich alle. Das Resultat der Untersuchungen veranschaulicht folgende Tabelle, wobei durch die Zahlen in der ersten Rubrik die Stärkekörner nach der Grösse geordnet sind.

Reihenfolge nach der Grösse		Wenige Körner gequollen bei	Mehrzahl gequollen bei	Alle gequollen bei
2	Kartoffel	0,6 % NaHO	0,7 % NaHO	0,8 % NaHO
8	Hafer	0,6 - -	0,8 - -	1,0 - -
4	Natal	0,7 - -	0,8 - -	1,0 - -
1	Tous-les-mois	0,7 - -	0,9 - -	1,0 - -
5	Weizen	0,7 - -	0,9 - -	1,0 - -
4	Bermuda	0,8 - -	0,9 - -	1,1 - -
3	Sago	0,8 - -	0,9 - -	1,1 - -
6	Mais	0,8 - -	1,0 - -	1,1 - -
7	Cassava	0,8 - -	1,0 - -	1,1 - -
4	St. Vincent.	0,9 - -	1,0 - -	1,2 - -
9	Reis	1,0 - -	1,1 - -	1,3 - -

Mit Ausnahme von Hafer- und Cassavastärke, die ihren Platz tauschen, erhält man dieselbe Reihenfolge, wenn die Stärkearten nach der zur Quellung erforderlichen Temperatur geordnet werden; doch scheint das Verfahren mit Natronlauge den Vorzug zu verdienen, das keine specielle Uebung erfordert, wie die Beobachtung der zum Quellen der Stärke erforderlichen Temperatur. *(The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 638. p. 237.)* *M.*

Ueber den Alkaloïdgehalt der Belladonna in den verschiedenen Entwicklungsstadien der wildwachsenden und der cultivirten Pflanze theilte schon voriges Jahr A. W. Gerrard seine Erfahrungen mit, die das längst bekannte Vorwiegen des Atropins in der wildwachsenden Pflanze gegenüber der cultivirten constatiren, jedoch entgegen der allgemeinen Annahme die Blätter reicher an Alkaloïd fanden als die Wurzel. Die neuesten Versuche ergeben, dass Kalkboden die Entwicklung des Atropins mehr begünstigt als Waldboden; es enthalten von der einjährigen wildwachsenden Pflanze:

	Wurzeln	Blätter	
Auf Kalkboden	0,21	0,23	
Auf Waldboden	0,09	0,22	Atropin in 100 Theilen.

Von zweijährigen Pflanzen kamen nur cultivirte zur Untersuchung in drei verschiedenen Entwicklungsstadien vor, während und nach der Blüthe in den Monaten Mai, Juni und Juli; es betrug der Atropingehalt bei zweijährigen, cultivirten Pflanzen in 100 Theilen:

	Blättern	Wurzeln
im Mai	0,25	0,21
im Juni	0,36	0,32
im Juli	0,34	0,32.

Es erreicht demnach der Atropingehalt während der Blüthe sein Maximum und hält sich auch während der Reife auf annähernd derselben Höhe, ebenso hält der Atropingehalt in Blatt und Wurzel

ziemlich gleichen Schritt und erschöpft sich nicht das Blatt zu Gunsten der Wurzel.

Ausgeführt wurde die Alkaloïdbestimmung auf volumetrischem Wege, durch Titrirung des vom ätherischen Auszug verbleibenden Rückstandes nach dem Auflösen in Alkohol mit Einhundertstel Normalschwefelsäure und Lackmus als Indikator. Der ätherische Auszug enthält neben dem Atropin Farbstoff und Harz, die beide nicht auf Schwefelsäure einwirken. Die Methode besitzt gegenüber der gewichtsanalytischen Bestimmung den Vortheil, ein rasches Arbeiten zu gestatten und dass sie genau genug ist, bestätigt Verf. durch Controltitrirungen mit selbstbereiteten und käuflichen Atropinsorten, die bis auf 1 % genau ausfielen. *(The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 636. p. 190.)* *M.*

Neue Herstellungsart der Seifenlösung zur Härtebestimmung. — Durch directe Einwirkung einer Normalnatronlauge auf Oelsäure stellt Tichborne eine Seifenlösung her, deren Vorzüge ausser in grösserer Haltbarkeit darin liegen, dass sie in wenig Minuten fertig gestellt ist und nicht erst gegen Barytwasser eingestellt werden muss. Die Oelsäure kommt im Handel meist so rein vor, dass sie in ihrem Sättigungsvermögen gegen Natronlauge in verschiedenen Proben gleich ist. Zur Herstellung der Seifenlösung werden 5 ccm. Oelsäure unter Zusatz von 2 Tropfen Phenolphtaleïnlösung in 50 ccm. Weingeist gelöst und mit Normalnatronlauge versetzt bis zum Erscheinen der rothen Färbung; dieser Punkt muss genau getroffen werden, weil auf der Natronmenge die Richtigkeit der Seifenlösung basirt. Bis zur neutralen Reaction sind 15.5 ccm. Normallauge erforderlich; da die Oelsäure zweibasisch ist, muss dieselbe Menge Lauge nochmals zugesetzt werden. Das gebildete ölsaure Natron ist mit einer Mischung aus gleichen Theilen Weingeist und Wasser zum erforderlichen Volumen zu verdünnen und zwar entsprechen jeweils 15,5 ccm. für die erste Sättigung verbrauchte Natronlauge 820 ccm. volumetrischer Seifenlösung; selbst Verschiedenheiten der Oelsäuren des Handels haben keinen störenden Einfluss auf die Genauigkeit, da diese auf der verbrauchten Natronmenge beruht. Von der nach diesem Verfahren bereiteten Seifenlösung sind genau 32 ccm. erforderlich für ein Wasser, das nach der ursprünglichen Clarke'schen Härteskala 16 Härtegrade besitzt. *(The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 637. pag. 211.)*
M.

Ueber die Wirkung von Klapperschlangengift auf den Blutumlauf mit Rücksicht auf die Wirkung von Alkohol, Ammoniak und Digitalis berichtet Dr. Ott, der seine Versuche mit Kaninchen anstellte und die Aenderungen des Blutdruckes mit Hülfe des Kymographion von Ludwig abschätzte. Die Schlussfolge-

rungen, zu denen er durch diese Untersuchungen gelangte, sind: Das Gift der Klapperschlange tödtet die Thiere, indem es das Herz stillstehen und die arteriöse Spannung beträchtlich sinken lässt, während Ammoniak, Alkohol und Digitalis sie zeitweilig erhöhen. Zu bemerken ist, dass während Ammoniak und Alkohol den Pulsschlag bedeutend beschleunigen, Digitalis ihn verlangsamt. Daher kann man durch Einspritzungen in die Adern mit Alkohol, Ammoniak oder Digitalis vor Eintritt des Todeskampfes den Circulationsapparat anregen, aber dieser übermässige Reiz kann auch schnell die Erregbarkeit des Herzens erschöpfen. Verf. empfiehlt die Anwendung dieser Mittel unverzüglich nach Eindringen des Giftes, obgleich er glaubt, dass sie nur sehr schwach auf das Endresultat einwirken. *(Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome VI. pag. 381. Gazette hebdomadaire.)* *C. Kr.*

Beobachtungen von Vergiftungen durch Büchsen von Nahrungsmittelconserven. — Dr. Huner fand durch viele Analysen des Inhaltes einer grossen Zahl von Zinndosen, welche zur Aufbewahrung von Conserven dienten, dass die Mehrzahl der Proben eine grössere oder kleinere Menge dieses Metalls enthielten. Mit Thieren angestellte Versuche bewiesen, dass während die Zinnoxydsalze unschädlich sind, die Zinnoxydulsalze dagegen überaus giftige Eigenschaften haben. *(Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 6. Tome VI. pag. 362. Ann. d'hyg., 87, 1882.)* *C. Kr.*

Preisaufgabe des Verbandes deutscher Müller. — Von dem Wunsche geleitet, die Zuverlässigkeit der Fabrikate des deutschen Mühlen-Gewerbes immer mehr und mehr zu begründen und dem Publikum sowohl, als dem Gewerbe selbst, den möglichst grössten Schutz gegen Beimischungen irgend welcher Art, sei es mit organischen oder unorganischen Substanzen, zu bieten, setzt der Verband deutscher Müller einen Preis von Ein Tausend Mark aus, für die Auffindung eines Verfahrens, durch welches Weizen- und Roggenmehl auf etwaige Beimischungen von Jedermann leicht und zuverlässig untersucht werden kann.

Die betreffenden Arbeiten sind versiegelt und mit Motto versehen bis zu dem 15. Mai 1883 an den Vorsitzenden Herrn Jos. J. van den Wyngaert in Berlin W., Bülowstrasse 15/16 zu senden. Die Bewerbung ist international. Die eingesandten Preisschriften müssen in deutscher, französischer oder englischer Sprache abgefasst sein.

Die Beurtheilung der Preisschriften findet durch den Vorstand und den bleibenden Ausschuss des Verbandes deutscher Müller statt.

C. Bücherschau.

Handbuch der pharmaceutischen Praxis. Für Apotheker, Aerzte, Drogisten und Medicinalbeamten bearbeitet von Dr. Hermann Hager. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzschnitten. Ergänzungsband. 10. und 11. Lieferung. Berlin, 1882. Verlag von J. Springer.

Es ist jetzt noch eine Lieferung (die in Kurzem erscheinen soll) in Aussicht, dann wird die pharmaceutische Welt an Hager's Handbuch der Pharmac. Praxis mit dem Ergänzungsbande ein Werk besitzen, wie es einzig dasteht! Die vorliegenden zwei Lieferungen umfassen 88 Artikel und enthalten soviel des Neuen, dass man dem erstaunlichen Fleiss, mit dem das Alles zusammengetragen ist, wiederholt volle Bewunderung zollen muss.

Die Stellung, die der Verf. zur Frage der Prüfung und Untersuchung von Nahrungsmitteln einnimmt, ist bekannt; auch in den beiden vorliegenden Heften hat er vielfach, besonders aber bei den Artikeln Sinapis (Mostrich), Spiritus (Rum) und Vinum, Gelegenheit genommen, seinen Ansichten über diese Frage Ausdruck zu geben. Wie der Verf. über die Zusätze und Behandlungen des Weines denkt, legt er auf Seite 1211 klar. Es heisst da: „Nicht zu beanstanden sind folgende Manipulationen und Zusätze: 1) Das Schwefeln. 2) Das Klären mit Gelatine und Hausenblase. 3) Zuckerzusatz. 4) Weingeistzusatz. 5) Schwache Entsäuerung durch Calciumcarbonat oder Marmor. 6) Das Gypsen in dem Umfange, dass in 1 Liter Wein nicht mehr als 2 g. Kaliumsulfat vertreten sein dürfen. 7) Glycerinzusatz. 8) Salicylsäurezusatz. 9) Farbstoffe zur Verstärkung der Farbe der Rothweine.“ — Nun, das wäre ja wohl so viel, als sich das Herz eines Weinfabrikanten wünschen kann.

Dresden. *G. Hofmann.*

Kommentar zur zweiten Auflage der Pharmacopoea Germanica. Nebst Uebersetzung des Textes, so wie einer Anleitung zur Maassanalyse. Zum praktischen Gebrauche bearbeitet von O. Schlickum, Apotheker. Mit zahlreichen Holzschnitten. 1. Lieferung. Leipzig, 1883. Ernst Günther's Verlag.

Der vorliegende Kommentar hat sich die Aufgabe gestellt, eine gedrängte Erklärung des Inhaltes der Pharmakopöe und, neben einer wortgetreuen Uebersetzung des Textes, eine Vervollständigung desselben überall da zu geben, wo es für den praktischen Apotheker wünschenswerth erscheint. Es werden deshalb bei den Chemicalien die Identitätsreactionen und die Prü-

fungsmethoden erklärt, ihre Formeln, Atomgewichte, Synonyma etc. beigefügt und bei denjenigen chemischen Präparaten, deren Bereitung im pharmaceutischen Laboratorium vorgeschrieben oder vortheilhaft ist, eingehendere Anleitungen zu ihrer Darstellung gegeben; bei den Drogen werden ihre charakteristischen Eigenschaften hervorgehoben und ihre chemischen Bestandtheile aufgeführt. Dies Alles bietet der Kommentar in knappster Form zwar, aber deutlich und hinreichend ausführlich, so dass sich in der That der Text der Pharmakopöe und die Kommentation überall zweckmässig ergänzen.

Dem eigentlichen Kommentar, der in 4 Lieferungen vollständig sein soll und wovon die vorliegende erste 125 Seiten umfasst und bis Cortex Condurango reicht, ist eine kurze Anleitung zur Maassanalyse vorausgeschickt.

Was die Ausstattung des Werkes betrifft, so sind Druck und Papier tadellos, die Illustrationen aber von verschiedenem Werthe; es sind z. B. die zur Maassanalyse gehörigen ganz gut, die auf Seite 64 und 65 befindlichen aber sehr mittelmässig.

Dresden. *G. Hofmann.*

Wie lassen sich Verfälschungen der Nahrungs- und Genussmittel und Consumartikel leicht und sicher nachweisen? Eine Anleitung zur Untersuchung derselben nach leichten Methoden und wissenschaftlichen Grundsätzen, mit Gesetz betreffend den Verkehr mit Nahrungs-, Genussmitteln und Gebrauchsgegenständen, so wie dem Gutachten der Reichsgesundheitsämter und vielen Abbildungen von Otto Ruetz, Apotheker. Neuwied und Leipzig 1883. Heuser's Verlag. Preis 3 Mark.

„Die angeführten Methoden zur Untersuchung sollen nun durchaus keinen Anspruch auf eingehende Behandlung des so grossen Materials machen, das Werkchen soll auch für weniger in der Chemie bewanderte und auch gebildete Laien Anhaltspunkte gewähren, für eingehendere Untersuchungen sind deshalb die Werke von König, Hager, Klenke u. s. w. zu empfehlen." Dieser Satz aus der Vorrede, dann ein Satz von der letzten Seite des Werkes, wo es bezüglich der Untersuchung des Wachses heisst: „Zusätze wie Alaun, Arsen, Kalk sind in dem mit Wasser geschmolzenen Wachs zu finden", und drittens der lange Titel des Werkes geben über Zweck, Inhalt und Werth desselben genügend Auskunft. Bemerkt mag nur noch werden, dass, falls mit dem empfohlenen grösseren Werke „Klenke" etwa das „Lexikon der Verfälschungen von Dr. H. Klencke, zweite Auflage 1879" gemeint ist, sich Niemand verleiten lassen möge, dasselbe anzuschaffen. Das Lexikon, insbesondere da, wo es chemische Fragen erörtert, strotzt von Unsinn.

Dresden. *G. Hofmann.*

Die Parfumerie-Fabrikation. Auf Grundlage eigner Erfahrungen veröffentlicht von Dr. G. W. Ackinson, Parfumerie-Fabrikant. Mit 29 Abbildungen. Zweite Auflage. Wien. Pest. Leipzig; A. Hartlebens Verlag. Preis 4 M. 50 Pf.

Das vorliegende Werk enthält eine vollständige Anleitung zur Darstellung aller Taschentuch-Parfums, Riechsalze, Riechpulver, Räucherwerk, aller Mittel zur Pflege der Haut, des Mundes und der Haare, der Schminken,

Haarfärbemittel und aller in der Toilettekunst verwendeten Präparate; nebst einer ausführlichen Beschreibung der Riechstoffe, deren Wesen, Prüfung und Gewinnung im Grossen. Auch der Apotheker, bei dem ja, an dem einen Ort mehr, am andern weniger, allerhand Cosmetica im Handverkauf verlangt werden, wird von dem Buche oftmals mit Nutzen Gebrauch machen können, um so mehr, als der Verfasser — so weit es sich bei der Durchsicht des Buches beurtheilen lässt — in der That nur sorgfältig geprüfte und empfehlenswerthe Vorschriften aufgenommen hat.

Dresden. *G. Hofmann.*

Der Verkehr mit Nahrungs- und Genussmitteln und Gebrauchsgegenständen (Spielwaaren, Tapeten, Farben, Ess-, Trink- und Kochgeschirr, Petroleum und Bekleidungsgegenständen). Nach dem Reichsgesetz vom 14. Mai 1879, nebst den Kaiserlichen Verordnungen vom 24. Februar und vom 1. Mai 1882 und der Rechtsprechung des Reichsgerichts. Ein Handbuch für Richter, Aerzte, Apotheker, Drogisten, Spielwaaren-, Farben-, Tapeten-Fabrikanten und -Händler, für Färber, Kaufleute u. s. w. Von Dr. H. Ortloff, Landgerichtsrath. Neuwied und Leipzig, 1882. Heuser's Verlag. Preis 1 Mark.

Ein „Handbuch“ kann das 90 Seiten kleinsten Octavformats umfassende Büchelchen trotz des unendlichen Titels wohl kaum genannt werden; wem aber daran liegt, sowohl die polizeilichen Vorschriften, wie auch die strafrechtlichen Bestimmungen des Gesetzes vom 14. Mai 1879 genau kennen zu lernen, erläutert zu sehen und alles das auf einem kleinen Raume vereinigt zu haben, dem kann das Werkchen wohl empfohlen werden.

Dresden. *G. Hofmann.*

Kurze Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse. Besonders zum Gebrauche für Studirende der Medicin und Thiermedicin, bearbeitet von Dr. Carl Arnold, Dirigent des chemischen Laboratoriums und Repetitor für Chemie an der königlichen Thierarzneischule zu Hannover. Mit 12 Tabellen. Hannover, Verlag von Ludwig Ey. 1882.

Der Verfasser, ein Kollege, ist den Lesern des Archivs bereits durch verschiedene wissenschaftliche, im Archive veröffentlichte Arbeiten bekannt und nicht minder dadurch, dass er als einer der ersten für die Eleven der Pharmacie das Maturum als die „conditio sine qua non“ des Eintritts in dieselbe forderte.

Das Werkchen ist nach der Angabe des Verfassers in erster Linie für studirende Mediciner und Thierarzneischüler bestimmt, also für solche, die wegen ihren anderen Studien eine nur sehr beschränkte Zeit der Chemie und speciell der Analyse widmen können. Dass es für diese beiden Kategorien vollkommen ausreicht, davon vergewissert man sich bei der Durchsicht sehr schnell, andererseits drängt sich uns aber auch die Ueberzeugung auf, dass auch die angehenden Pharmaceuten es mit grossem Vortheil gebrauchen können.

Das Buch zerfällt in vier Abtheilungen; in der ersten und zweiten wird das Verhalten der häufiger vorkommenden Basen und Säuren besprochen,

während die dritte Abtheilung den eigentlichen, systematischen Gang der qualitativen Analyse bringt. Zwölf schematische Tafeln behandeln die Vorprüfung auf trocknem und nassem Wege, die Auflösung der zu prüfenden Substanzen, das Verhalten der wichtigeren Basen gegen Fällungsmittel, ihre Trennung in Gruppen und den Nachweis der einzelnen Gruppenglieder, sodann das Verhalten der wichtigeren Säuren gegen Fällungsmittel.

Den Schluss bildet die vierte Abtheilung, welche auf wenigen Seiten die qualitative Analyse organischer Verbindungen behandelt, soweit die betreffenden Bestimmungen häufiger vorkommen, z. B. die Prüfung auf Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, der qualitative Nachweis der Blausäure u. s. w. Eine Tabelle der Farbenreaktionen der Alkaloïde ist beigefügt.

Geseke. Dr. *Carl Jehn.*

Revue der Fortschritte der Naturwissenschaften. Herausgegeben unter Mitwirkung hervorragender Fachgelehrten von der Redaktion der „Gaea“ Dr. Hermann J. Klein. Köln und Leipzig. Verlag von Eduard Heinrich Mayer. 1883.

Die Revue beginnt mit dem vorliegenden, die Fortschritte der Physik besprechenden ersten Hefte des dritten Bandes neuer Folge ihren elften Jahrgang. Sie hat es in dieser Zeit verstanden, sich zu einem fast unentbehrlichen Bestandtheile der Bibliotheken der Naturwissenschaftler zu machen. Ein Erfolg, der ihr mit Recht gebührt; denn die Zahl der Forscher ist auf all' den weiten Gebieten der Naturwissenschaft so unendlich gewachsen und mit ihr die Zahl der Arbeiten und Entdeckungen, dass es kaum dem Fachmanne möglich ist, sein Specialfach völlig zu überschauen, geschweige denn den vielen Freunden der Naturwissenschaft, welche über ein weiteres Gebiet Ausschau zu halten pflegen. Dass es auch diesen möglich ist, im Grossen und Ganzen au fait zu bleiben, sich Rechenschaft von den Haupterrungenschaften und Fortschritten auf den Gebieten der einzelnen Disciplinen geben zu können, ist die Aufgabe der „Revue“, der sie mit anerkennenswerthem Geschick nachgekommen ist.

Jährlich erscheinen 6 Hefte von à 8 bis 9 Bogen zum Jahrespreise von 9 Mark.

Geseke. Dr. *Carl Jehn.*

---

59. Jahresbericht der Schlesischen Gesellschaft für vaterländische Cultur. Vom Jahre 1881. Breslau, Aderholz' Buchhandlung, 1882.

Die Jahresberichte der berühmten Schlesischen Gesellschaft, deren derzeitiger Präsident Geheimrath Prof. Dr. Göppert ist, sind bekanntlich nicht eine trockne Aufzählung der äusseren Verhältnisse (Mitglieder-Verzeichniss Kassen-Abschluss) der Gesellschaft, sie sind vielmehr eine werthvolle Sammlung wissenschaftlicher Vorträge, die in den einzelnen Sectionen gehalten wurden. Jeder, er mag sich nun für Botanik oder Chemie, Medicin, öffentliche Gesundheitspflege, Geographie oder Obstbau interessiren, wird in den Berichten, die einen stattlichen Band von 425 Seiten in Lexikon-Octav bilden, etwas finden, was ihm reiche Unterhaltung und Belehrung verschafft.

Dresden. *G. Hofmann.*

Halle a. S., Buchdruckerei des Waisenhauses.

C. Bücherschau.

Von dieser Zeitschrift erscheint monatlich ein Heft von 5 Bogen. Zwölf Hefte bilden einen Band. Ladenpreis für den Jahrgang 18 Reichsmark.

Empfangsanzeige.

Annal. der Chemie u. Physik 216, 12.
Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft 17, 18.
Zeitschrift für analytische Chemie 22, 1.
Repertor. - - - 24.
Chemikerzeitung 75—80, 1—6.
Pharmaceut. Centralanzeiger 49, 50. 1883. 1—3.
- Centralhalle 50—52.
Industrieblätter von Jacobsen 49—52. 1883, 1—3.
Apothekerzeitung 49—52. 1.
Wochenschrift des polytechn. Ver. z. Würzburg 49—52. 1883. 1, 2.
Zeitschrift d. landw. Ver. d. Prov. Sachsen 12.
Centralblatt f. Agriculturchemie 12.
Pharmaceut. Zeitschrift für Russland 44, 47—52. 1883. 1.
Schweizer. Wochenschrift für Pharmacie 47—52.
Zeitschrift des Allg. Oestr. Apothekerver. 30, 32. 34—36. 1883. 1. 2.
Pharmaceut. Post 24. 1—4.
Löbisch's chirurg. Monatshefte 12.
Annal. de Chimie et Physic. Nov.
Journal de Pharmacie et de Chimie 1.
Bulletin de la société chimique 10, 11.
Repert. de Pharmacie par Lebaigue 12. 1883. 1.
Journ. des sciences de Lille 23, 24, 1883. 1. 2.
- de pharmacie d'Anvers 12.
The pharmaceut. Journ. and Transact. 650—56.
- Chimist and Druggist 12.
American Journ. of Pharmacie 12.
New Remedies of Materia medica 12.
The Druggist Circular 12. 1883. 1.
Monthly Review of Materia medica 12.
Czasopismo 22—24. 1883. 1.
L'Orosi 11, 12.
Annali di Chimica applicata 11, 12.
Deutsch-Amerikan. Zeitung 17—20.
Klein, H., Revue der Naturwissensch. Physik I.
Loew und Bokorny, Chemische Kraftquelle des Protoplasma.
Pharmacopeea of the Unit. States.
Smithson, Miscell. Collect. List of Foreign Corresp.
Rundschau 34—36.
Schwanert, H., pharmaceut. Chemie II.
Staedeler, G., qualitativ. Analyse. 8. Aufl.

Jena, den 22. Januar 1883. *E. R.*

ARCHIV

DER

PHARMACIE.

Zeitschrift

des

Deutschen Apotheker-Vereins.

10. Jahrgang.

Bd. 221, Hft. 2.
(Dritte Reihe. Bd. 21. Hft. 2.)

Herausgegeben vom Vereins-Vorstande unter Redaction

von

E. Reichardt.

Februar.

Mit Beiblatt No. 2,

enthaltend die Bekanntmachungen des Vorstandes und amtliche Verordnungen.

Im Selbstverlage des Vereins.

In Commission der Buchhandlung des Waisenhauses in Halle a,S.

1883.

Nachricht.

Es wird gebeten, alle Beiträge für das Archiv an den Redacteur desselben, Hrn. Professor Dr. E. Reichardt in Jena, alle die Verwaltung des Archivs und die Mitgliederliste betreffenden Nachrichten an die „Archiv-Verwaltung“ z. Z. Hrn. Med. Ass. Pusch in Dessau einzusenden.

Inhalt.

A. Originalmittheilungen.

B. Monatsbericht.

ARCHIV DER PHARMACIE.

21. Band, 2. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Mittheilungen aus dem Universitäts-Laboratorium zu Halle a/S.

Von Prof. Ernst Schmidt.

II. Studien über das officinelle Veratrin.[1]

Nach Untersuchungen von Dr. Emil Bosetti.

Die vorstehende Bezeichnung „officinelles Veratrin" bezieht sich auf das käufliche, in Aether vollkommen lösliche Alkaloïd, oder auf

1) Vor einiger Zeit (dieses Archiv 1877, S. 1) habe ich mich in Gemeinschaft mit R. Köppen mit einer Untersuchung des Veratrins beschäftigt und hierbei constatirt, dass sowohl das selbst dargestellte, als auch das käufliche, von Sabadillin und Sabatrin freie Alkaloïd, durch Behandlung mit verdünntem Alkohol in eine krystallisirbare — krystallisirtes Veratrin — und in eine amorphe Base — amorphes Veratrin — von gleicher procentischer Zusammensetzung zerlegt werden kann. Ich liess es damals dahingestellt, ob jene beiden Modificationen des Veratrins, die krystallisirbare und die amorphe, auch in dem Sabadillsamen selbst existiren, oder ob letztere erst durch die Operation des Abscheidens etc. in Folge eines Verlustes der ursprünglichen Krystallisationsfähigkeit aus ersterer entstanden sei. In Uebereinstimmung mit Weigelin machte Köppen und ich damals ferner die Beobachtung, dass bei der Behandlung des reinen, käuflichen Veratrins mit verdünntem Alkohol ausser jenen beiden, in Wasser unlöslichen Modificationen, noch eine dritte, in Wasser leicht lösliche Modification des Veratrins, und zwar anscheinend aus jenen beiden ersteren, gebildet wird. Die Analysen dieser drei, nach unserer derzeitigen Kenntniss als isomer betrachteten Veratrinmodificationen lieferten die gleichen Daten, wie die, welche in grosser Anzahl von dem Ausgangsmateriale verschiedenen Ursprungs zur Ausführung gelangten. Als einfachster Ausdruck jenes ziemlich umfangreichen analytischen Materiales ergab sich die Formel $C^{32}H^{50}NO^{9}$, und zwar im Gegensatze zu den von Merk ($C^{32}H^{52}N^{2}O^{8}$) und von Weigelin ($C^{52}H^{86}N^{2}O^{15}$) gemachten Angaben. Es bedarf wohl kaum der Erwähnung, dass diese, lediglich aus

die, nach den Angaben von E. Schmidt und Köppen[1] unmittelbar aus dem Sabadillsamen resultirende Base. Zur Darstellung eines der-

dem analytischen Materiale abgeleitete, nur mit den ermittelten Daten am besten übereinstimmende Formel auf Grund weiterer Versuche noch einer Modification bedürftig war. Entweder musste sie nach dem Gesetze der paaren Atomzahlen in $C^{32}H^{49}NO^{9}$ oder in $C^{32}H^{51}NO^{9}$ abgeändert werden, oder sie musste eine Verdopplung erfahren. Eine Entscheidung zwischen diesen drei Möglichkeiten konnte bei der hohen Moleculargrösse des Veratrins naturgemäss nicht auf analytischem Wege, sondern nur durch ein eingehendes Studium der Spaltungsproducte jener Basen getroffen werden. Eine Entscheidung dieser Frage erschien auf letzterem Wege umsomehr erreichbar zu sein, als ich bereits damals die Beobachtung machte, dass sämmtliche drei Modificationen des Veratrins in alkoholischer Lösung durch Barythydrat eine Spaltung in einfachere Verbindungen erleiden. Mannigfache Störungen in meiner Berufsthätigkeit haben mich gehindert, die damals in der angedeuteten Richtung begonnenen Versuche nach Wunsch zu fördern. Ich habe es daher freudig begrüsst, als sich Herr Emil Bosetti bereit erklärte, diese Arbeiten mit Material, welches zum Theil bereits von mir dargestellt war, weiter zu führen, umsomehr als in der Zwischenzeit bereits von Herrn Hesse (Annal. d. Chem. 192, 186) die Formel $C^{32}H^{51}NO^{9}$, von Herren Wright und Luff dagegen die Formel $C^{32}H^{49}NO^{9}$ als die des Veratrins bezeichnet wurde. Nach den Untersuchungen letzter Forscher (Chem. Soc. J. 33, 328) sind in dem Sabadillsamen drei Alkaloïde enthalten:

1. eine amorphe, als Veratrin bezeichnete Base von der Zusammensetzung $C^{37}H^{53}NO^{11}$, welche ein krystallisirbares Sulfat und Hydrochlorat liefert, und sich bei der Behandlung mit alkoholischer Kalilauge in Veratrumsäure und eine neue Base, das Verin: $C^{28}H^{45}NO^{8}$, spaltet;

2. das von Merk, Weigelin, Köppen und mir als krystallisirtes Veratrin bezeichnete Alkaloïd von der Zusammensetzung $C^{32}H^{49}NO^{9}$, welches von jenen Forschern jedoch mit dem Namen Cevadin belegt und nach ihren Angaben durch Kalilauge in Cevin: $C^{27}H^{43}NO^{8}$, und in Methylcrotonsäure (Cevadinsäure) gespalten wird;

3. Cevadillin: $C^{34}H^{53}NO^{8}$, eine amorphe, dem Sabadillin Weigelin's ähnliche Base.

Das käufliche Veratrin wird von Wright und Luff als ein Gemenge obigen Veratrins mit Cevadin betrachtet, in welchem die amorphe Base die krystallisirbare an der Krystallisation verhindert. Die Annahme, dass in dem käuflichen Veratrin isomere Modificationen enthalten seien, halten jene Forscher für nicht geboten, sondern sehen die von Weigelin, Köppen und mir beschriebene wasserlösliche Veratrinmodification als Basengemische, Zersetzungsproducte und Salze an, die bei den Operationen der Abscheidung durch theilweise Spaltung oder auch bei längerer Berührung der Basen mit Wasser gebildet werden. Wie wenig gerechtfertigt diese Ansicht der Herren Wright und Luff ist, werden die nachstehenden Mittheilungen zur Genüge zeigen. E. Schmidt.

1) Dieses Archiv 1877, S. 2.

artigen Materiales, bezüglich zur Isolirung der in demselben enthaltenen Veratrinmodificationen, diente käufliches, zum arzneilichen Gebrauche bestimmtes, als „purissimum“ bezeichnetes Veratrin, welches aus verschiedenen Bezugsquellen stammte. Es gelang mir jedoch nicht, wie E. Schmidt und Köppen, ein Veratrin im Handel zu erhalten, welches die Bezeichnung „purissimum“ thatsächlich verdient, d. h. entsprechend den Angaben der Pharmacop. german. sich in Aether vollständig gelöst hätte. Alle von mir bezogenen käuflichen Veratrine hinterliessen beim Uebergiessen mit entsprechenden Quantitäten officinellen Aethers mehr oder minder beträchtliche Mengen (bis zu 15 %) einer braunen, harzartigen Masse, deren Menge sich auch bei einer erneuten Behandlung mit jenem Lösungsmittel kaum verminderte. Da dieser in Aether unlösliche Bestandtheil des käuflichen Veratrins sich nach dem Trocknen leicht und vollständig in Wasser auflöste, so glaubte ich dasselbe vielleicht als das Sabadillin Weigelin's ansprechen zu sollen, umsomehr als diese Base nach den Angaben dieses Chemikers im Vereine mit Sabatrin dem käuflichen Veratrine beigemengt ist. Obschon die bei den Analysen dieser Substanz ermittelten Zahlen denen sehr nahe kommen, welche die Weigelin'sche Sabadillinformel verlangt, so muss ich es doch dahingestellt sein lassen, ob diese harzartigen Massen mit dem Sabadillin zu identificiren sind, da es mir nicht gelang dieselben, entsprechend den Angaben Weigelin's, durch Umkrystallisation aus Benzol in nadelförmige Krystalle überzuführen. Die Analysen dieser Substanz lieferten folgende Zahlen:

1) 0,2346 g. Substanz ergab 0,5348 g. CO^2 und 0,1796 g. H^2O.
2) 0,192 - - - 0,4382 - CO^2 - 0,1424 - H^2O.
3) 0,3032 - - - 0,0684 - Pt.

Berechnet für $C^{51}H^{86}N^2O^{17}$ (Weigelin)		Gefunden 1.	2.	3.
C	61,96	62,17	62,24	
H	8,31	8,50	8,24	
N	3,52	—	—	3,20.

Jedenfalls ist diese wasserlösliche Masse nicht als veratrumsaures Veratroïn anzusehen, mit welchem die Löslichkeitsverhältnisse und die erzielten analytischen Daten ebenfalls eine gewisse Uebereinstimmung zeigen, da sich aus derselben keine Veratrumsäure isoliren lässt.

Um in den Besitz eines brauchbaren Ausgangsmaterials zu gelangen, löste ich das erwähnte käufliche Veratrin in officinellem Aether, trennte die erzielte Lösung von dem Ungelösten, wusch letzteres mit Aether nach und destillirte alsdann das Lösungsmittel im Wasserbade ab. Das hierbei zurückbleibende Veratrin schmolz nach dem Trocknen bei 144° C. und erwies sich als unlöslich in Wasser, leicht löslich dagegen in Aether. Die Analysen desselben lieferten Zahlen, die mit denen, welche E. Schmidt und Köppen für ihr Ausgangsmaterial und für officinelle Veratrine verschiedenen Ursprungs fanden, genügend übereinstimmen:

1) 0,158 g. Substanz ergab 0,3732 g. CO^2 und 0,1198 g. H^2O.
2) 0,2554 - - - 0,6026 - CO^2 - 0,2002 - H^2O.
3) 0,5022 - - - 0,0919 - Pt.
4) 0,3795 - - - 0,0644 - Pt.

Schmidt und Köppen (im Mittel)		Gefunden 1.	2.	3.	4.
C	64,68	64,42	64,35	—	—
H	8,56	8,42	8,71	—	—
N	2,74	—	—	2,59	2,41.

Bei der Darstellung der einzelnen Veratrinmodificationen befolgte ich das von E. Schmidt und Köppen angegebene, auf der Schwerlöslichkeit des krystallisirten Veratrins in verdünntem Alkohol beruhende Verfahren, jedoch mit einer, die Ausbeute an krystallisirtem Veratrin bedeutend erhöhenden Abänderung, die ich einer Privatmittheilung des Herrn E. Schmidt verdanke. Zu diesem Zwecke löste ich das durch Aether gereinigte käufliche Veratrin in einem geräumigen Becherglase in absolutem Alkohol, erwärmte die Lösung auf 60—70° C., versetzte sie unter Umrühren vorsichtig mit so viel Wasser, dass die Mischung eine bleibende Trübung zeigte, beseitigte letztere durch Zusatz von wenig Alkohol und liess schliesslich die klare Flüssigkeit bei 50—60° C. langsam verdunsten. Schon nach kurzer Zeit schieden sich alsdann reichliche Mengen krystallisirten Veratrins, und zwar in nahezu reinem Zustande, aus. Fing die Flüssigkeit an sich zu trüben, in Folge der Ausscheidung der harzartigen Veratrinmodification, so goss ich dieselbe schleunigst von den Krystallen ab, befreite diese durch Absaugen und Nachwaschen mit wenig verdünntem Alkohol von der braunen Lösung, versetzte letztere hierauf wiederum mit Alkohol bis zum Verschwinden der Trübung und suchte durch erneutes langsames Verdunsten

eine abermalige Abscheidung von Krystallen zu erzielen. Durch öfteres Wiederholen dieser Operationen erhielt ich bei drei Darstellungen je 33 % von der Menge des angewendeten käuflichen Veratrins an krystallisirter Base. Zur Verarbeitung gelangte jedesmal ein Quantum von 250 g. gereinigten Veratrins. Das auf diese Weise gewonnene krystallisirte Veratrin ist von solcher Reinheit, dass meist eine einmalige Umkrystallisation aus siedendem Alkohol genügt, um es in blendend weisse Nadeln umzuwandeln.

Sobald sich eine Abscheidung von krystallisirtem Veratrin bei obigem Verfahren nicht mehr bemerkbar machte, verdunstete ich die Flüssigkeit so weit bei 50—60° C., dass kein Alkoholgeruch mehr wahrzunehmen war und die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt werden konnte, ohne hierdurch eine Abscheidung von Veratrin zu bewirken. Die derartig erhaltene, über dem ausgeschiedenen harzartigen Veratrin stehende, intensiv gelb gefärbte, die wasserlösliche Modification des Veratrins enthaltende Flüssigkeit, wurde schliesslich über Schwefelsäure im Vacuum verdunstet.

Die amorphe, harzartige Veratrinmodification, welche bei obigem Verfahren gleichzeitig resultirt, konnte ich durch Behandlung mit Wasser ebensowenig in Lösung überführen, wie dies Merk, E. Schmidt und Köppen gelang. Die entgegengesetzte Angabe Weigelin's dürfte daher wohl als eine irrthümliche zu bezeichnen sein. Bei längerer Bereitung mit Wasser nimmt die harzartige Modification des Veratrins zunächst eine bröckliche und schliesslich eine feinpulverige Beschaffenheit an, ohne sich jedoch in Wasser zu lösen.

a) Krystallisirte Veratrinmodification.

Das nach vorstehenden Angaben erhaltene, krystallisirte Veratrin bildete in Uebereinstimmung mit den Angaben von E. Schmidt und Köppen concentrisch gruppirte, anfangs vollständig durchsichtige, bald jedoch undurchsichtig werdende Nadeln, die bei 205° C. schmelzen. Die Analysen der bei 100° C. getrockneten Base lieferten folgende Zahlen:

1) 0,235 g. Substanz ergab 0,5552 g. CO^2 u. 0,1811 g. H^2O
2) 0,2584 - - - 0,6112 - CO^2 u. 0,1954 - H^2O
3) 0,2654 - - - 0,6301 - CO^2 u. 0,202 - H^2O
4) 0,1148 - - - 0,2732 - CO^2 u. 0,0864 - H^2O
5) 0,2154 - - - 0,044 - Pt
6) 0,2436 - - - 0,0482 - Pt.

Berechnet für $C^{32}H^{49}NO^{9}$	Gefunden 1.	2.	3.	4.	5.	6.
C 64,97	64,43	64,51	64,75	64,90	—	—
H 8,29	8,56	8,40	8,46	8,36	—	—
N 2,37	—	—	—	—	2,89	2,80

Die vorstehenden Daten stimmen sowohl mit den von E. Schmidt und Köppen gefundenen, als auch mit den von Weigelin und von Wright und Luff ermittelten Werthen gut überein:

	E. Schmidt u. Köppen (im Mittel)	Weigelin (im Mittel)	Wright u. Luff (im Mittel)	Bosetti (im Mittel)
C	64,63	64,42	64,72	64,65
H	8,62	8,70	6,58	8,45
N	2,66	2,90	2,30	2,84

Wie bereits erwähnt, acceptirten E. Schmidt und Köppen vorläufig als einfachsten Ausdruck der von ihnen ermittelten analytischen Werthe die Formel $C^{32}H^{50}NO^{9}$, während Wright und Luff die Formel $C^{32}H^{49}NO^{9}$, Hesse dagegen die Formel $C^{32}H^{51}NO^{9}$ als den richtigen Ausdruck für die Zusammensetzung des Veratrins ansehen. In Berücksichtigung des Umstandes, dass die meinigen Analysen, ebenso wie die von E. Schmidt und Köppen, im Schnabelrohre zur Ausführung gebracht sind, der Wasserstoffgehalt dabei also jedenfalls etwas zu hoch gefunden wurde, scheint mir sowohl, als auch Herrn E. Schmidt die Formel $C^{32}H^{49}NO^{9}$ die richtigere zu sein, umsomehr als auch die Analysen des Golddoppelsalzes und der Spaltungsproducte des Veratrins vollkommen damit im Einklange stehen.

Veratringoldchlorid. Das Golddoppelsalz des krystallisirten Veratrins, das einzige krystallisirbare Salz desselben, ist zur Feststellung der Moleculargrösse der Base auch nicht besonders geeignet, da die Abweichungen in den bezüglichen Werthen zu gering sind. Von diesem Doppelsalze, welches zuerst von Merk dargestellt und analysirt und später besonders von E. Schmidt und Köppen untersucht worden ist, geben Wright und Luff an, dass dasselbe 2 Mol. Krystallwasser enthalte, eine Angabe, welche sich in den früheren Publicationen nicht findet. Ich habe daher das Veratringoldchlorid nach den Angaben von Merk abermals dargestellt und es nach dieser Richtung hin untersucht, ohne jedoch dabei eine Constanz des Krystallwassergehaltes zu beobachten. Die Analysen desselben führten zu folgenden Zahlen:

1) 0,2153 g. Substanz verlor bei 100° C. 0072 g. an Gewicht; die zurückbleibenden 0,2081 g. Substanz lieferte 0,313 g. CO^2, 0,102 g. H^2O und 0,0447 g. Au.

2) 0,2453 g. Substanz verlor bei 100° C. 0,0088 g. an Gewicht, die zurückbleibenden 0,2365 g. lieferten 0,3528 g. CO^2, 0,1147 g. H^2O und 0,0501 g. Au.

3) 0,2805 g. Substanz enthielt 0,0094 g. H^2O u. 0,0569 g. Au.

4) 0,4574 g. - - 0,022 g. H^2O u. 0,0913 g. Au.

5) 0,1884 g. - - 0,0094 g. H^2O u. 0,038 g. Au.

Gefunden:

	1.	2.	3.	4.	5.
H^2O	3,34	3,59	3,35	4,81	4,99
C	41,02	40,68	—	—	—
H	5,44	5,39	—	—	—
Au	21,48	21,18	20,99	20,97	21,23

Die Formel $C^{32}H^{49}NO^9, HCl + AuCl^3$ verlangt:

C	41,26
H	5,37
Au	21,12.

Die Formel $C^{32}H^{49}NO^9, HCl + AuCl^3 + 2H^2O$ erfordert 3,71 Proc. H^2O.

Um die Spaltungsproducte näher kennen zu lernen, welche bei der Einwirkung von ätzenden Alkalien auf Veratrin resultiren, verfuhr ich auf Veranlassung von Herrn E. Schmidt in folgender Weise; Je 15 g. krystallisirten Veratrins wurden in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben mit 150 g. einer heiss gesättigten und filtrirten Auflösung von Barythydrat in verdünntem Alkohol (1 : 1) übergossen, die Mischung hierauf mit soviel Alkohol noch versetzt, dass die Gesammtmenge des Veratrins in Lösung ging und letztere alsdann sechs Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Nach Beendigung der Reaction wurde die Flüssigkeit durch Erwärmen von Alkohol befreit, hierauf mit Salzsäure angesäuert und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Beim freiwilligen Verdunsten der ätherischen Auszüge verblieb eine nicht unbeträchtliche Menge tafelförmiger Krystalle, welche sich leicht durch Destillation mit Wasserdämpfen reinigen liessen. Durch das allgemeine Verhalten, den Geruch, den Schmelzpunkt (44,9° C.) und durch die Analyse kennzeichnete sich das fragliche Spaltungsproduct des krystallisirten Veratrins als Angelicasäure:

1) 0,2154 g. der über Schwefelsäure getrockneten Säure ergab 0,4744 g. CO^2 und 0,157 g. H^2O.

2) 0,2451 g. Säure ergab 0,5382 g. CO^2 und 0,1737 g. H^2O.

	Berechnet für $C^5H^8O^2$	Gefunden 1.	2.
C	60,0	60,06	59,89
H	8,0	8,10	7,87.

Die Eigenschaften und der Schmelzpunkt der von mir untersuchten Säure lässt keinen Zweifel darüber, dass bei der Spaltung des krystallisirten Veratrins nicht Methylcrotonsäure, wie Wright und Luff angeben, sondern ihr Isomeres, die Angelicasäure, gebildet wird. Wenn Wright und Luff den Schmelzpunkt der betreffenden Säure bei 64—65° C. fanden, so ist hierbei immerhin zu berücksichtigen, dass sie diese Bestimmung mit einem Präparate ausführten, welches zuvor bei 185—190° C. destillirt worden war, bei einer Temperatur, bei der nach Demarçay[1] bereits eine Umwandlung von Angelicasäure in Methylcrotonsäure stattfindet. Unter diesen Umständen kann es auch nicht überraschen, wenn es jenen beiden Forschern nicht gelang, das Baryumsalz ihrer Säure im krystallisirten Zustande zu erhalten, da sie nach ihrer Angabe eine Säure in das Baryumsalz überführten, welche nur durch Destillation mit Wasserdämpfen gereinigt worden war, welche somit mit hoher Wahrscheinlichkeit noch aus Angelicasäure bestand. Das Baryumsalz der Angelicasäure resultirte auch bei meinen Versuchen nur als eine krystallinische Masse, wogegen ich das entsprechende Salz der Methylcrotonsäure leicht im wohl krystallisirten Zustande mit all den Eigenschaften erhielt, wie sie E. Schmidt und Berendes[2] hierfür angeben.

Zur Isolirung des zweiten, bei der Einwirkung von Barythydrat auf krystallisirtes Veratrin gebildeten Spaltungsproductes, versetzte ich die von Angelicasäure befreite Flüssigkeit mit verdünnter Kalilauge bis zur alkalischen Reaction und schüttelte sie alsdann so oft mit Aether aus, als bei dessen Verdunstung noch ein Rückstand verblieb. Der nach der Verdunstung des Aethers resultirende amorphe Rückstand wurde hierauf zur weiteren Reinigung nochmals in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung filtrirt, mit Kalilauge von

1) Compt. rend. 83, 906.
2) Annal. Chem. 191, 109.

Neuem alkalisch gemacht und abermals mit Aether ausgeschüttelt. Die auf diese Weise gewonnene Substanz, die ich, um die Beziehungen zu der von Wright und Luff unter Anwendung von alkoholischer Kalilösung isolirten, Cevin genannten Base, anzudeuten, mit dem Namen Cevidin bezeichnen will, bildete nach dem Trocknen und Zerreiben ein gelblich- weisses Pulver von alkalischer Reaction und eigenthümlich süsslichem Geruche. Von dem später zu beschreibenden Veratroïn, sowie vom Veratrin unterscheidet es sich schon äusserlich dadurch, dass sein Staub keine Einwirkung auf die Schleimhäute der Nase und des Mundes ausübt, wie es bei letzteren Basen im hohen Maasse der Fall ist. Der Schmelzpunkt der Base liegt zwischen 182 und 185° C. In Wasser löst sich das Cevidin leicht zu einer goldgelben Flüssigkeit, die sich beim Erwärmen trübt, beim Erkalten aber wieder klar wird. Auch in Chloroform und in Amylalkohol ist es leicht löslich, etwas weniger leicht in Aether, schwerer in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Petroleumbenzin. Aus keinem dieser Lösungsmittel gelang es jedoch, die Base in den krystallisirten Zustand überzuführen. Auch das salzsaure, schwefelsaure, salpetersaure, essigsaure und angelicasaure Salz derselben ist nicht krystallisirbar. Beim Kochen mit rauchender Salzsäure, beim Anreiben mit concentrirter Schwefelsäure, sowie gegen das Fröhde'sche Reagens verhält sich das Cevidin ebenso wie das krystallisirte Veratrin, dagegen zeigt es nicht die von Weppen[1] zur Erkennung des Veratrins empfohlene Schneider'sche Reaction.[2] Während das krystallisirte Veratrin beim Verreiben mit wenig Rohrzucker und einigen Tropfen concentrirte Schwefelsäure eine intensiv gelbgrüne Färbung annimmt, die bald in Hellgrün, dann in Dunkelgrün und endlich in ein prachtvolles, sehr beständiges Blau übergeht, zeigt das Cevidin bei gleicher Behandlung nur eine röthlich-braune Färbung. Gegen die allgemeinen Alkaloïdreagentien verhält sich das Cevidin, wie das krystallisirte Veratrin. Die Analyse des bei 100° getrockneten Körpers ergab folgende Zahlen:

1) 0,2708 g. Substanz lieferten 0,611 CO^2 und 0,2134 H^2O.
2) 0,293 - - - 0,6594 - - 0,227 -
3) 0,257 - - - 0,5793 - - 0,1968 -

---

1) Arch. d. Pharm. (3) V, 112.
2) Kopp-Will, Jahresb. 1872, 747.

4)	0,2428 g.	Substanz lieferten	0,5484 CO^2	und	0,183	H^2O.
5)	0,2206 -	- -	0,4993 -	-	0,1684	-
6)	0,2454 -	- -	0,554 -	-	0,1874	-
7)	0,2466 -	- -	0,5579 -	-	0,1848	-
8)	0,2678 -	- -	0,6062 -	-	0,202	-
9)	0,39 -	- -	0,0741 Pt.			
10)	0,5132 -	- -	0,1004 -			
11)	0,291 -	- -	0,0569 -			
12)	0,3038 -	- -	0,0569 -			

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C =	61,53	61,38	61,47	61,60	61,73	61,57
H =	8,75	8,61	8,51	8,37	8,48	8,48
N =	—	—	—	—	—	—

	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	XII.
C =	61,70	61,73	—	—	—	—
H =	8,33	8,38	—	—	—	—
N =	—	—	2,69	2,77	2,77	2,65

Diese Zahlen führen für das Cevidin zu der Formel: $C^{27}H^{45}NO^9$, welche verlangt:

C = 61,48
H = 8,54
N = 2,66
O = 27,32.

Der Vorgang bei der Spaltung des krystallisirten Veratrins dürfte daher wohl durch folgende Gleichung veranschaulicht werden:

$$C^{32}H^{49}NO^9 + 2H^2O = C^5H^8O^2 + C^{27}H^{45}NO^9$$

Neben obiger Hauptreaction scheinen jedoch auch noch secundäre Reactionen, wenn auch in untergeordnetem Maasse, zu verlaufen. So findet z. B. eine Abspaltung von Kohlensäureanhydrid und gleichzeitig auch eine Bildung einer kohlenstoffärmeren Verbindung statt, wie nachstehende Analysen, die von dem Producte ausgeführt wurden, welches nach einmaligem Ausschütteln mit Aether resultirte, zeigen:

1)	0,2343 g.	Substanz ergab	0,387 g. CO^2	und	0,1342 g.	H^2O
2)	0,363 -	- -	0,5988 - CO^2	-	0,1982 -	-
3)	0,3069 -	- -	0,0523 - Pt.			

	1.	2.	3.
C	45,04	44,99	—
H	6,36	6,07	—
N	—	—	2,41.

Vergleicht man die Angaben, welche Wright und Luff über die Zusammensetzung der Base machen, welche sie durch Spaltung des krystallisirten Veratrins mittelst alkoholischer Kalilösung erhielten, mit den von mir erzielten Resultaten, so zeigt sich eine bemerkenswerthe Verschiedenheit. Jene Forscher ertheilen der von ihnen isolirten, als Cevin bezeichneten Base, auf Grundlage des nachstehenden, sehr spärlichen analytischen Materiales, die Formel $C^{27}H^{43}NO^{8}$, und illustriren die Spaltung des Veratrins durch folgende Gleichung:

$$C^{37}H^{49}NO^{9} + H^{2}O = C^{5}H^{8}O^{2} + C^{27}H^{43}NO^{8}.$$

	Wright u. Luff		Berechnet für $C^{27}H^{43}NO^{8}$
C	63,96	—	63,65
H	8,52	—	8,45
N	2,73	2,81	2,75.

Der Grund dieser Verschiedenheit scheint mir, die Richtigkeit der einen nur vorliegenden Kohlenstoffbestimmung annehmend, in der Art und Weise zu liegen, wie jene Forscher das Cevin aus der Reactionsflüssigkeit isolirten. Da die Abscheidung desselben in der Weise zur Ausführung gelangte, dass zunächst die gebildete Angelicasäure aus dem mit Schwefelsäure angesäuerten Reactionsproducte durch Destillation entfernt und erst hierauf die gleichzeitig gebildete Base aus dem alkalisch gemachten Destillationsrückstande durch Amylalkohol ausgeschüttelt wurde, so ist es bei der leichten Zersetzbarkeit der Veratrumbasen, auf welche Wright und Luff selbst mit Nachdruck hinweisen, wohl möglich, dass das ursprüngliche Spaltungsproduct des Veratrins (Cevidin) durch das längere Kochen mit verdünnter Schwefelsäure eine weitere Zersetzung unter Abspaltung von Wasser erlitten hat. Das Cevin von Wright und Luff ist daher vermuthlich nicht das ursprüngliche Spaltungsproduct des krystallisirten Veratrins, sondern vielleicht erst aus diesem durch Abspaltung von Wasser entstanden:

$$C^{27}H^{45}NO^{9} = C^{27}H^{43}NO^{8} + H^{2}O.$$

Für die Reinheit des von mir isolirten und analysirten Cevidins dürfte der Umstand sprechen, dass die vorstehenden Analysen 4 — 9

mit einem Materiale ausgeführt sind, welches, nachdem es die Werthe 1, 2, 3 und 12 geliefert hatte, nochmals in verdünnter Salzsäure gelöst und alsdann mit Aether aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit abermals ausgeschüttelt war.

Ich habe es unterlassen, entsprechend den Angaben von Wright und Luff, ein Quecksilberjodid-Doppelsalz des Cevidins darzustellen, weil ich wiederholt die Erfahrung, die auch Köppen durch analytisches Material reichlich bestätigt, gemacht habe, dass die Gold-, Platin- und Quecksilber-Doppelsalze der amorphen Veratrinabkömmlinge sich beim Auswaschen zersetzen, so dass es in dem Belieben des Arbeitenden liegt, durch längeres oder kürzeres Auswaschen dieser amorphen Niederschläge, eine Verbindung von dieser oder jener Zusammensetzung zu gewinnen.

b) Wasserlösliche Veratrinmodification.

Weigelin (l. c.) machte zuerst die Beobachtung, dass beim langsamen Verdunsten der Lösung des reinen käuflichen Veratrins in verdünntem Alkohol, schliesslich eine alkoholfreie Flüssigkeit zurückbleibt, welche reichliche Mengen einer als „wasserlösliche Modification des Veratrins“ bezeichneten Base enthält. Die gleiche Modification wird nach Ansicht jenes Forschers gebildet, wenn frisch gefälltes Veratrin längere Zeit mit Wasser ausgewaschen wird; wobei schliesslich alles Veratrin in wässerige Lösung geht. Aus dem gleichartigen Verhalten beider Veratrinlösungen gegen Agentien und aus dem Umstande, dass beide Lösungen beim Erwärmen weissliche Flocken von Veratrin abscheiden, schloss sowohl Wegelin, als auch E. Schmidt und Köppen, dass jene Lösungen ein und denselben Körper enthalten, und zwar eine Base, welche in dem käuflichen, in Wasser nahezu unlöslichen Veratrin nicht praeexistirt, sondern sich erst bei obigen Operationen bildet. Meine Versuche haben zunächst gezeigt, dass in jenen Alkaloïdlösungen nicht dieselbe Base enthalten ist, da das krystallisirte Veratrin bei der Spaltung mittelst Barythydrat Angelicasäure liefert, das Alkaloïd dagegen, welches als wasserlösliche Verbindung bei der Verdunstung der Lösung des käuflichen Veratrins in verdünntem Alkohol resultirt, unter den gleichen Bedingungen Veratrumsäure abspaltet. Wright und Luff haben sich mit diesen wasserlöslichen Basen nicht näher beschäftigt; aus der Beobachtung, dass das käufliche Veratrin bei der Verseifung Angelicasäure und Veratrumsäure liefert, und dass

die rohe Masse, aus der sie ihre Alkaloïde abgeschieden hatten, bei wochenlanger Berührung mit Wasser, an letzteres schliesslich eine harzartige Substanz abgab, aus der durch Destillation mit angesäuertem Wasser Methylcrotonsäure erhalten wurde, folgerten jene Forscher einfach, dass eine wasserlösliche Veratrinmodification nicht existire, und dass das dafür Angesehene aus Salzen von Zersetzungsproducten des Cevidins und Veratrins bestehe.

Um zunächst in Erfahrung zu bringen, ob das frisch gefällte, krystallisirte Veratrin beim Auswaschen mit Wasser als solches in Lösung geht oder ob es hierbei in ein Salz der Angelicasäure übergeführt wird, fällte ich eine mässig verdünnte, neutrale Lösung von reinem, krystallirtem Veratrin in Salzsäure in der Kälte mit Ammoniak, brachte den entstandenen fein vertheilten Niederschlag auf ein Filter, wusch ihn mit kaltem Wasser aus, bis im Filtrate weder Ammoniak, noch Salzsäure mehr nachzuweisen war, und führte alsdann das restirende Veratrin durch weiteres Auswaschen mit kaltem Wasser vollständig in Lösung über. Wurde alsdann die so bereitete Lösung gelinde erwärmt, so trat eine starke Trübung ein, die jedoch beim Erkalten der Flüssigkeit wieder verschwand. Bei längerem Erhitzen der Lösung auf 100° C. scheiden sich dagegen kleine, weisse Blättchen von krystallinischer Beschaffenheit aus, welche sich durch ihr Verhalten und durch den Schmelzpunkt als unverändertes, krystallisirtes Veratrin erweisen. Die von jenen Blättchen getrennte Flüssigkeit enthält immer noch geringe Mengen von Veratrin in Lösung; ebenso wird von den Blättchen selbst bei längerer Berührung mit Wasser eine geringe Menge aufgelöst. Ebenso wenig wie beim Auflösen in Wasser, erleidet auch das krystallisirte Veratrin eine Zersetzung, wenn es mit verdünnter Schwefelsäure der Destillation unterworfen wird: als eine grössere Menge obiger Veratrinlösung nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure destillirt wurde, konnte weder am Anfange, noch am Ende der Destillation das Auftreten von Angelicasäure beobachtet werden. Es kann nach diesen Versuchen wohl kaum noch einem Zweifel unterliegen, dass die Löslichkeit des frisch gefällten Veratrins in kaltem Wasser nur auf die feinere Vertheilung und nicht auf eine Zersetzung desselben zurückzuführen ist. Die Menge des krystallisirten Veratrins, welche hierbei in Lösung geht, ist jedoch nur eine sehr geringe; 20 C.C. Wasser lösen nur 0,0242 g. Veratrin, oder 1 Thl. desselben bedarf bei 15° C. 826 Thle. Wasser zur Lösung. Da das krystallisirte Veratrin

sich in kaltem Wasser wesentlich leichter löst, als in heissem — die kalt gesättigte Lösung erleidet beim Erwärmen eine starke Trübung, — so ist die Löslichkeit dieser Base bei erhöhter Temperatur naturgemäss eine noch viel geringere.

Die bei der Darstellung des krystallisirten Veratrins durch schliessliches Verdunsten der Lösungen in verdünntem Alkohol resultirende wasserlösliche Base, bildet eine durchscheinende, gelbliche, amorphe Masse, welche beim Zerreiben ein gelblich-weisses, in Wasser leicht lösliches Pulver liefert. Die Analysen dieser Verbindung lieferten, nach dem Trocknen derselben bei 100° C., folgende Zahlen:

1) 0,3138 g. Substanz ergab 0,7016 g. CO^2 und 0,2316 g. H^2O.
2) 0,3028 - - - 0,678 - CO^2 - 0,2252 - H^2O.
3) 0,2746 - - - 0,6122 - CO^2 - 0,2022 - H^2O.
4) 0,2878 - - - 0,0505 - Pt.

	1.	2.	3.	4.
C	60,98	61,07	60,80	—
H	8,20	8,26	8,18	—
N	—	—	—	2,49.

Vergleicht man obige Werthe mit den Zahlen, welche Weigelin, E. Schmidt und Köppen für die in Wasser lösliche Veratrinmodification fanden, so zeigt sich eine sehr bedeutende Verschiedenheit:

	Weigelin.	E. Schmidt u. Köppen.
C	64,39	64,39
H	8,42	9,11
N	2,71	2,82.

Der höhere Kohlenstoffgehalt, welchen jene Forscher für die wasserlösliche Base des käuflichen Veratrins ermittelten, konnte wohl kaum in dem Umstande eine Erklärung finden, dass die zu jenen Analysen verwendeten Präparate noch eine beträchtliche Menge krystallisirten Veratrins als Beimengung enthalten hatten, um so weniger, als die von mir analysirte Base ja unter analogen Bedingungen gewonnen war. Es lag vielmehr die Vermuthung nahe, dass es sich hier um eine Substanz handle, die bei längerer Berührung mit Wasser leicht eine weitere Zersetzung erleidet, ein Umstand, welcher von mir bei der Darstellung dieses Körpers gänzlich unberücksichtigt geblieben war. Der Versuch hat diese Vermuthung

bestätigt. Als ich diese wasserlösliche Base genau nach den Angaben von E. Schmidt und Köppen unter möglichster Beschleunigung der Arbeit darstellte, gelangte ich bei der Analyse derselben zu Zahlen, welche mit denen von Weigelin, E. Schmidt und Köppen genügend übereinstimmen:

1) 0,2306 g. Substanz ergab 0,5126 g. CO^2 und 0,1836 g. H^2O.
2) 0,206 - - - 0,4846 - CO^2 - 0,159 - H^2O.
3) 0,1814 - - - 0,4259 - CO^2 - 0,1402 - H^2O
4) 0,2934 - - - 0,6876 - CO^2 - 0,2314 - H^2O.
5) 0,2082 - - - 5 C. C. Stikstoff bei 769 mm. Druck und einer Temperatur von 15,5° C.

	1.	2.	3.	4.	5.
C	64,17	64,15	64,03	63,91	—
H	8,85	8,57	8,59	8,76	—
N	—	—	—	—	2,84.

Obschon die von mir gefundenen Zahlen bezüglich des Kohlenstoffgehaltes etwas über die übliche Fehlergrenze hinaus von den Werthen abweichen, die die Formel des krystallisirten Veratrins verlangt, so trage ich doch kein Bedenken, auch dieser Base, ebenso wie es von Weigelin, E. Schmidt und Köppen geschah, die Formel $C^{32}H^{49}NO^9$ zuzuertheilen. Die geringen Abweichungen dürften bei der leichten Zersetzbarkeit des Präparates wohl darauf zurückzuführen sein, dass ich eine Base analysirte, welche trotz der beobachteten Vorsichtsmaassregeln bereits den Keim der Zersetzung in sich trug. Für obige Formel sprechen ferner die Werthe, welche sowohl ich, als ganz besonders E. Schmidt und Köppen für das reine käufliche Veratrin (officinelle Veratrin) ermittelten, ein Präparat, welches, wie ich später erörtern werde, als ein Gemisch aus krystallisirtem Veratrin und der fraglichen Base betrachtet werden muss. Vergleicht man die Werthe, welche jene Forscher und auch ich für reines, officinelles Veratrin ermittelten (s. S. 84) mit denen, die für reines krystallisirtes Veratrin gefunden wurden, so ergiebt sich daraus, dass jenes zweite, in dem käuflichen Veratrin enthaltene Alkaloïd eine Zusammensetzung haben muss, die sich sicher nicht viel von der des krystallisirten Veratrins unterscheiden kann. Auch die Zersetzungen, welche jenes wasserlösliche Alkaloïd erleidet, lassen sich am besten unter Zugrundelegung der Formel $C^{32}H^{49}NO^9$ veranschaulichen. Wenn ich daher diese Formel als den einfachsten

Ausdruck der Werthe acceptire, die die Analyse sämmtlicher von mir studirten Umwandlungsproducte jener Base ergeben hat, so ist jedoch immerhin nicht die Möglichkeit ausgeschlossen, dass dieselbe durch eine weitere Vervollständigung unserer Kenntnisse auch eine weitere Modification erleidet.

Jenes wasserlösliche Alkaloïd unterscheidet sich in dem Aeusseren kaum von derjenigen Verbindung, deren Kohlenstoffgehalt zu 61 Proc. gefunden wurde. In Wasser ist sie etwas weniger löslich — bei 15° C. im Verhältnisse von 1 : 33 — als letztere Substanz. Im Vergleich mit dem krystallisirten Veratrin, welches sich nur im Verhältnisse von 1 : 826 in Wasser löst, ist jene Base immerhin als leicht löslich zu bezeichnen und daher auch der von Weigelin eingeführte und von E. Schmidt und Köppen ebenfalls gebrauchte Name „wasserlösliches Veratrin“, namentlich wenn man absieht von der Verschiedenheit der Spaltungsproducte, nicht ohne Weiteres zu verwerfen. Der Umstand jedoch, dass diese Base als ein von dem krystallisirten Veratrin verschiedenes Alkaloïd betrachtet werden muss, und die Erwägung, dass obiger Name der Vermuthung Raum geben könnte, es handle sich in demselben nur um eine Modification des krystallisirten Veratrins, veranlassen mich für jenes wasserlösliche Alkaloïd den Namen „Veratridin“ vorzuschlagen. In Aether ist dasselbe nur schwer löslich, ebenso auch in einer concentrirten Auflösung von krystallisirtem Veratrin. Ist das Veratridin dagegen in feiner Vertheilung innig mit krystallisirtem Veratrin gemischt, so wird es leicht und vollständig von Aether aufgelöst. Versetzt man z. B. die frisch bereitete Lösung gleicher Gewichtsmengen von Veratrin und Veratridin in verdünnter Salzsäure mit Ammoniak, erhitzt alsdann die Mischung zum Kochen, filtrirt den harzartig zusammenballenden Niederschlag ab und untersucht ihn nach dem Auswaschen und Trocknen auf seine Löslichkeit in Aether, so zeigt sich, dass er davon vollständig gelöst wird. Mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure lässt sich das Veratridin neutralisiren, ohne dass sich dadurch Veratrumsäure abscheidet oder sich durch Aether ausschütteln lässt; die auf diese Weise erzielte Lösung des salzsauren, bezüglich schwefelsauren Salzes trocknet im Vacuum über Schwefelsäure zu einer amorphen Masse ein, die sich in Wasser wieder vollständig löst. Reibt man die Basis mit so viel verdünnter Salz- oder Schwefelsäure an, dass ein Ueberschuss von Säure vorhanden ist, so wird auch hierdurch, selbst bei wochenlangem Stehen keine Veratrum-

säure abgeschieden. Es ist gerade das Verhalten des Veratridins gegen die erwähnten Säuren von einer gewissen Wichtigkeit, weil es einestheils das Alkaloïd von seinem unmittelbaren Zersetzungsproducte, die Verbindung mit einem Kohlenstoffgehalte von 61 Proc. unterscheidet, und andererseits auch den Beweis liefert, dass das Veratridin thatsächlich ein unzersetztes Alkaloïd und nicht ein veratrumsaures Salz ist, wie Wright und Luff auf Grund unzureichender Beobachtungen vermuthen. Gegen rauchende Salzsäure, concentrirte Schwefelsäure und gegen Fröhde'sches Reagens verhält sich das Veratridin genau so wie das krystallisirte Veratrin, ebenso reizt auch der Staub desselben heftig zum Niesen und Husten. Gegen Zucker und Schwefelsäure verhält es sich nicht wie das krystallisirte Veratrin, sondern wie das Cevidin (s. oben). Auch gegen die allgemeinen Alkaloïdreagentien zeigt es mit letzterer Base eine gewisse Aehnlichkeit. Sein Schmelzpunkt liegt zwischen 150 und 155° C.

Erwärmt man die wässerige Lösung des Veratridins gelinde, so trübt sich dieselbe; erwärmt man sie auf 100° C. oder dampft sie im Wasserbade ein, so scheiden sich bräunliche, harzartige Flocken aus und gleichzeitig tritt eine dunklere Färbung ein. Der nach dem vollständigen Eindampfen verbleibende Rückstand löst sich grösstentheils mit bräunlicher Farbe wieder in Wasser auf.

Nach den früher gemachten Beobachtungen lag die Vermuthung nahe, dass sich in letzterer Lösung das unmittelbare Zersetzungsproduct des Veratridins, jene Verbindung mit einem Kohlenstoffgehalte von 61 Proc., befinden müsse, und dass somit hierdurch ein Weg gefunden sei, um einerseits das Veratridin rasch in jene Verbindung überzuführen, und um andererseits sie auch von kleinen Beimengungen von krystallisirtem Veratrin zu befreien. Bei einer nochmaligen Darstellung des Veratridins, bezüglich seines unmittelbaren Zersetzungsproductes, wurde daher die schliesslich resultirende, alkoholfreie Lösung sofort längere Zeit im Wasserbade erwärmt, die ausgeschiedenen Flocken abfiltrirt und die klare Lösung endlich zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde sodann von Neuem in Wasser gelöst, die Lösung abermals eingedampft und diese Operationen so oft wiederholt, bis der Verdampfungsrückstand sich vollständig klar in Wasser löste.

Die auf diese Weise erhaltene Masse bildet nach dem Trocknen und Zerreiben ein bräunliches, auf die Schleimhäute der Nase und des Mundes reizend wirkendes Pulver, welches sich gegen rauchende

Salzsäure, concentrirte Schwefelsäure, Fröhde'sches Reagens und gegen die allgemeinen Alkaloïdreagentien wie das Veratridin verhält. In Wasser löst sich diese Verbindung leicht zu einer syrupartigen, mit Wasser in allen Verhältnissen mischbaren Flüssigkeit auf, die auch bei 100° C. keine Trübung erleidet. In Aether ist sie noch weniger löslich als das Veratridin. Verdünnte Salz- oder Schwefelsäure vermögen die wässerige Lösung dieser Verbindung nicht zu neutralisiren, da sofort eine Abscheidung von Veratrumsäure sich bemerkbar macht. Die gleiche Erscheinung tritt ein, wenn man eine stark verdünnte Lösung der Substanz mit verdünnter Säure versetzt und alsdann die zunächst klar bleibende Mischung über Schwefelsäure im Vacuum verdunstet. Es geht aus diesem Verhalten hervor, dass die aus dem Veratridin entstandene Verbindung keine freie Basis, sondern nur das veratrumsaure Salz einer solchen, des Veratroïns, wie ich dieselbe bezeichnen möchte, sein kann. Der Schmelzpunkt dieses veratrumsauren Veratroïns wurde bei 165 bis 170° C. gefunden. Die Analysen des bei 100° C. getrockneten Salzes lieferten folgende Zahlen:

1) 0,2432 g. Substanz ergab 0,5442 g. CO^2 und 0,177 g. H^2O.
2) 0,2526 - - - 0,564 - CO^2 - 0,1822 - H^2O.
3) 0,3242 - - - 0,727 - CO^2 - 0,238 - H^2O.
4) 0,2212 - - - 0,495 - CO^2 - 0,1598 - H^2O.
5) 0,192 - - - bei 17° C. und 772 mm. Druck 4,25 C.C. Stickstoff.
6) 0,1908 - - - bei 16° C. und 774 mm. Druck 4,25 C.C. Stickstoff.

Gefunden

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
C	61,03	60,89	61,16	61,03	—	—
H	8,09	8,01	8,16	8,03	—	—
N	—	—	—	—	2,61	2,52.

Diese Zahlen führen im Verein mit den auf S. 94 angegebenen für das veratrumsaure Veratroïn zu der Formel $C^{64}H^{106}N^2O^{22}$ oder $C^{55}H^{92}N^2O^{16}$. $C^9H^{10}O^4 + 2H^2O$, welche verlangt:

C	61,24
H	8,45
N	2,23.

Das bei 100° C. getrocknete Salz enthält noch 2 Mol. krystallisirtes Wasser, welche erst bei 133° C. entweichen:

1) 0,2338 g. der bei 100° C. getrockneten Substanz verlor bei 133° C. 0,0052 g. an Gewicht.
2) 0,2042 g. Substanz verlor 0,0042 g. an Gewicht.
3) 0,2416 - - - 0,0054 - - -

	Gefunden			Berechnet für
	1.	2.	3.	$C^{64}H^{102}N^2O^{20} + 2H^2O$.
H^2O	2,22	2,06	2,15	2,13.

Die Umwandlung des Veratridins in veratrumsaures Veratroïn dürfte im Sinne nachstehender Gleichung verlaufen sein:

$$2C^{32}H^{49}NO^9 + 4H^2O = [C^{55}H^{92}N^2O^{16}.\ C^9H^{10}O^4 + 2H^2O].$$

Mit dem veratrumsauren Veratroïn ist auch die auf S. 94 beschriebene, aus officinellem, reinem Veratrin, bezüglich dem darin enthaltenen Veratridin, durch wochenlange Berührung mit erwärmtem, verdünntem Alkohol gebildete Verbindung mit einem Kohlenstoffgehalte von 61 Proc. zu identificiren.

Um die näheren Bestandtheile des veratrumsauren Veratroïns, bezüglich die weiteren Zersetzungsproducte des Veratridins zu isoliren, versetzte ich die wässerige Lösung ersterer Verbindung mit verdünnter Schwefelsäure im Ueberschuss und schüttelte alsdann die Mischung wiederholt mit Aether aus. Der nach dem Verdunsten des Aethers verbleibende Rückstand liess sich durch Umkrystallisation aus heissem Alkohol leicht in farblose, bei 178,5° C. schmelzende, nadelförmige Krystalle verwandeln, deren Analysen Zahlen lieferten, die mit der Formel der Veratrumsäure: $C^9H^{10}O^4$, übereinstimmen:

1) 0,2567 g. Substanz ergab 0,5538 g. CO^2 und 0,1208 g. H^2O.
2) 0,3112 - - - 0,6744 - CO^2 - 0,1584 - H^2O.

	Berechnet für $C^9H^{10}O^4$.	Gefunden 1.	2.
C	59,34	58,84	59,10
H	5,34	5,23	5,65

Zur Gewinnung des Veratroïns wurde die durch Ausschütteln mit Aether von Veratrumsäure befreite saure Flüssigkeit mit verdünnter Kalilauge alkalisch gemacht und hierauf von Neuem mit Aether ausgeschüttelt. Die Reinigung der nach dem Abdestilliren des Aethers zurückbleibenden Base wurde in der Weise bewirkt, dass dieselbe in verdünnter Schwefelsäure gelöst und die filtrirte Lösung nach Zusatz von verdünnter Kalilauge von Neuem mit Aether ausgeschüttelt wurde.

Das Veratroïn bildet nach dem Trocknen und Zerreiben ein gelblich-weisses Pulver, dessen Staub sehr heftig zum Niesen und Husten reizt. Der Schmelzpunkt der Base liegt zwischen 143 und 148° C. In Wasser ist das Veratroïn schwer löslich, leicht löslich dagegen in Chloroform, Petroleumbenzin, Amylalkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Die wässerige Lösung erleidet beim Erhitzen keine Trübung. Aus keinem der obigen Lösungsmittel konnte bisher das Veratroïn in den krystallisirten Zustand übergeführt werden; ebensowenig gelang es, eine seiner salzartigen Verbindungen in Krystallen zu erhalten. Das salzsaure, schwefelsaure, salpetersaure und essigsaure Salz, dargestellt durch Neutralisation der betreffenden Säuren mit der Basis und Verdunsten der erzielten Salzlösungen über Schwefelsäure, resultirten nur als amorphe, harzartige Massen. Gegen rauchende Salzsäure, concentrirte Schwefelsäure, Fröhde'sches Reagens, Rohrzucker und Schwefelsäure, sowie gegen die allgemeinen Aalkoïdreagentien zeigt das Veratroïn grosse Aehnlichkeit mit dem krystallisirten Veratrin. Die Analysen der bei 100° C. getrockneten Verbindung ergeben folgende Zahlen:

1)	0,4104 g. Substanz	lieferten	0,955 CO^2	und	0,3	H^2O.
2)	0,3511 -	-	0,8195 CO^2	-	0,2631	H^2O.
3)	0,296 -	-	0,6922 CO^2	-	0,2188	H^2O.
4)	0,3288 -	-	0,7656 CO^2	-	0,2434	H^2O.
5)	0,2558 -	-	0,5948 CO^2	-	0,194	H^2O.
6)	0,2522 -	-	0,5872 CO^2	-	0,192	H^2O.
7)	0,2936 -	-	0,058 Pt.			
8)	0,3424 -	-	0,0767 Pt.			
9)	0,3714 -	-	0,0765 Pt.			

In 100 Theilen:

	1.	2.	3.	4.	5.
C	63,46	63,66	63,78	63,50	63,41
H	8,12	8,33	8,21	8,22	8,43
N	—	—	—	—	—

	6.	7.	8.	9.
C	63,50	—	—	—
H	8,46	—	—	—
N	—	2,80	3,17	2,92.

Diese Daten führen für das Veratroïn zu der Formel $C^{55}H^{92}N^2O^{16}$, welche verlangt:

C 63,71
H 8,88
N 2,70.

Wie bereits früher erwähnt, haben Wright und Luff aus dem Sabadillsaamen ein amorphes, von ihnen „Veratrin“ genanntes Alkaloïd isolirt, welches bei der Spaltung mit alkoholischer Kalilauge in Veratrumsäure und in eine neue Base, das Verin, zerfallen soll. Die Angaben, welche jene Forscher über dieses Veratrin und sein Spaltungsproduct, das Verin, machen, sind vorläufig noch so lückenhafter Natur, dass sich die Frage einer eventuellen Identität dieser Verbindungen mit den von mir als Veratridin und Veratroïn bezeichneten Basen für jetzt nicht entscheiden lässt. Nach den Mittheilungen, welche Wright und Luff über ihre Basen machen, erscheint eine Identität derselben mit den von mir isolirten Alkaloïden sehr unwahrscheinlich. Jene Forscher geben für die von ihnen als Veratrin bezeichnete Base an, dass dieselbe löslich in Aether, unlöslich jedoch in Wasser sei, wogegen das Veratridin fast unlöslich in Aether, aber leicht löslich in Wasser ist. Das Veratrin (W. und L.) soll ferner mit Salzsäure und Schwefelsäure krystallisirbare Salze liefern, während die entsprechenden Verbindungen des Veratridins durchaus amorph sind. Das Verin schmilzt nach Wright und Luff bei 95° C., das Veratroïn dagegen bei 143—148° C.

c) Amorphe Veratrinmodification.

Die sogenannte amorphe Modification des Veratrins bildet, auf die früher erwähnte Weise dargestellt, ein hellbraunes Pulver vom Schmelzpunkte 147—152° C., welches sich gegen rauchende Salzsäure, concentrirte Schwefelsäure, Fröhde'sches Reagens, Rohrzucker und Schwefelsäure, sowie gegen die allgemeinen Alkaloïdreagentien genau so verhält wie das krystallisirte Veratrin. Der Umstand, dass man weder das krystallisirte Veratrin durch Umkrystallisiren der käuflichen Base darstellen, noch das Veratridin durch Ausziehen desselben mit Wasser gewinnen kann, muss zu der Annahme führen, welche auch Wright und Luff im Grossen und Ganzen machen, dass schon kleine Mengen des amorphen Alkaloïds hinreichen, um das krystallisirbare an der Krystallisation zu hindern, und kleine Mengen des letzteren wiederum genügen, um das wasserlösliche Alkaloïd unlöslich in Wasser zu machen. Es lag daher nach den vorstehenden Untersuchungen, welche die sogenannte wasserlösliche Veratrinmodification nicht als eine Modification des Veratrins, sondern als ein besonderes

Alkaloïd, Veratrindin, kennzeichnen, die Vermuthung nahe, dass auch die amorphe Veratrinmodification als solche nicht existirt, sondern nur als ein Präparat aufzufassen ist, welches dem käuflichen Veratrin insofern ähnlich ist, als es dessen nähere Bestandtheile, das krystallisirte Veratrin und das Veratridin, vielleicht auch noch das Zersetzungsproduct des Veratridins, veratrumsaures Veratroïn, enthält. Das Mengenverhältniss dieser Einzelbestandtheile scheint jedoch ein solches zu sein, dass die im Vorstehenden erörterte Trennungsmethode mittelst verdünnten Alkohols hier nur zu negativen Resultaten führt. Da bei der von mir angewendeten Darstellungsweise des krystallisirten Veratrins diesem in reichlicherem Maasse zur Abscheidung Gelegenheit gegeben war, als dem Veratridin zur Lösung, so musste sich das Mengenverhältniss beider Basen in dem schliesslich resultirenden harzartigen Rückstande so gestalten, dass letzteres bedeutend vorwaltete und hierdurch vermuthlich eine weitere Gewinnung von krystallisirtem Veratrin durch Lösen der Masse in verdünntem Alkohol verhinderte. Der Versuch hat diese Auffassung nur bestätigt.

E. Schmidt und Köppen, welche, wie ich früher erörtert habe, ein Präparat in den Händen hatten, welches das Veratridin vollständig unzersetzt enthielt, haben daher auch für diese amorphe Veratrinmodification Zahlen bei den Analysen gefunden, welche mit denen, die das krystallisirte Veratrin und das Veratridin verlangt, übereinstimmen. Die von mir ermittelten Daten mussten naturgemäss, da bei meiner Darstellungsweise das Veratrin zum Theil bereits in veratrumsaures Veratroïn übergegangen war, niedriger ausfallen als die, welche jene Forscher ermittelten. Die Analysen der bei 100° C. getrockneten Base führten zu folgenden Zahlen:

1) 0,2568 g. Substanz ergab 0,599 g. CO^2 und 0,1856 g. H^2O.
2) 0,2065 - - - 0,4823 - CO^2 - 0,1528 - H^2O.
3) 0,1951 - - - 0,4552 - CO^2 - 0,1426 - H^2O.
4) 0,2211 - - - 0,5188 - CO^2 - 0,1646 - H^2O.
5) 0,2054 - - - 0,4818 - CO^2 - 0,157 - H^2O.
6) 0,3008 - - - 0,0561 - Pt.
7) 0,2762 - - - 0,0537 - Pt.

	Berechnet für $C^{32}H^{49}NO^9$	Gefunden 1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
C	64,97	63,61	63,70	63,63	63,96	63,97	—	—
H	8,29	8,03	8,22	8,12	8,27	8,49	—	—
N	2,37	—	—	—	—	—	2,64	2,76.

Das Material zu den Analysen 4 und 5 rührt von einer anderen Darstellung her.

Um die Spaltungsproducte dieser amorphen Veratrinmodification kennen zu lernen, behandelte ich dieselbe in gleicher Weise mit alkoholischer Barythydratlösung wie das krystallisirte Veratrin, und schüttelte alsdann die Reactionsflüssigkeit in saurer und alkalischer Lösung wiederholt mit Aether aus. Das nach dem Verdunsten des ätherischen Auszuges der sauren Flüssigkeit zurückbleibende Säuregemisch befreite ich zunächst von der darin vermutheten Angelicasäure durch Destillation mit Wasserdämpfen und reinigte alsdann die im Rückstande befindliche Veratrumsäure durch wiederholte Umkrystallisation aus siedendem Alkohol. Der Schmelzpunkt der Angelicasäure wurde bei 44,8^0 C. gefunden; die Analyse derselben ergab folgende Zahlen:

0,2584 g. der über Schwefelsäure getrennten Substanz lieferte 0,5692 g. CO^2 und 0,1822 g. H^2O.

0,2148 g. Substanz lieferte 0,4733 g. CO^2 und 0,1508 g. H^2O.

	Berechnet für $C^5H^8O^2$	Gefunden 1.	2.
C	60,0	60,07	60,09
H	8,0	7,83	7,80.

Die isolirte Veratrumsäure bildete farblose, bei 178,5^0 C. schmelzende Nadeln; die Analyse derselben lieferte folgende Zahlen:

1) 0,2156 g. Substanz ergab 0,4669 g. CO^2 und 0,1082 g. H^2O.
2) 0,114 - - - 0,247 - CO^2 - 0,0608 - H^2O.

	Berechnet für $C^9H^{10}O^4$	Gefunden 1.	2.
C	59,34	59,06	59,09
H	5,34	5,58	5,92.

Die Menge der erhaltenen Veratrumsäure überwog die der Angelicasäure.

Die durch Ausschütteln mit Aether aus alkalischer Lösung erhaltene Base wurde durch Auflösen in verdünnter Salzsäure, Versetzen der filtrirten Lösung mit Kalilauge und nochmaliges Ausschütteln mit Aether gereinigt. Nach dem Trocknen und Zerreiben bildete dieselbe ein gelbliches Pulver, welches den süsslichen Geruch des Cevidins besass und sich auch gegen Lösungsmittel ähnlich wie dieses verhielt. Der Schmelzpunkt der Base wurde zwischen 167 und

172° C. gefunden. Die Analysen der bei 100° C. getrockneten Substanz lieferten folgende Zahlen:

1) 0,2558 g. ergaben 0,5924 g. CO^2 und 0,1932 g. H^2O.
2) 0,2528 - - 0,5845 - CO^2 - 0,1958 - H^2O.
3) 0,336 - - 0,7762 - CO^2 - 0,2566 - H^2O.
4) 0,194 - - 0,4485 - CO^2 - 0,1476 - H^2O.
5) 0,249 - - 0,5762 - CO^2 - 0,1854 - H^2O.
6) 0,3399 - - 0,0555 - Pt.
7) 0,253 - - 0,0420 - Pt.
8) 0,2247 - - 0,0379 - Pt.

	Gefunden							
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
C	63,16	63,06	63,00	63,05	63,11	—	—	—
H	8,39	8,60	8,48	8,45	8,27	—	—	—
N	—	—	—	—	—	2,31	2,35	2,39.

Diese Daten stehen durchaus in richtiger Beziehung zu dem Mengenverhältnisse, in welchem Angelicasäure und Veratrumsäure isolirt wurden; sie entsprechen einem Gemische aus Cevidin und Veratroïn, in dem das letztere der Menge nach überwiegt. Leider habe ich kein Lösungsmittel finden können, welches ermöglicht hätte, diese beiden Basen von einander zu trennen. Demohngeachtet dürften wohl die für die amorphe Veratrinmodification und ihre Spaltungsproducte gefundenen analytischen Daten, im Verein mit dem Umstande, dass es mir gelang, sowohl Angelicasäure, als auch Veratrumsäure aus letzterem zu isoliren, mit ziemlicher Gewissheit darauf hinweisen, dass die amorphe Modification des Veratrins im Wesentlichen nur ein Gemenge von krystallisirtem Veratrin und Veratridin ist. In der That liess sich auch durch den Versuch constatiren, dass in jenen harzartigen Massen nicht unbeträchtliche Mengen von krystallisirtem Veratrin enthalten sind. Zu diesem Zwecke löste ich dieselben in einem über 3 Ko. fassenden Becherglase in Alkohol auf, erwärmte die Lösung auf 50—60° C., versetzte letztere alsdann abwechselnd mit Wasser und Alkohol bis zum Verschwinden der durch den Wasserzusatz bedingten Trübung, und dampfte schliesslich die etwa 3 Ko. betragende Flüssigkeit langsam bei 50—60° C. bis zum vollständigen Verschwinden des Alkoholgeruches ein. Nachdem die über den harzartig ausgeschiedenen Massen befindliche wässerige Lösung von Veratridin und veratrumsaurem Veratroïn durch Abgiessen entfernt war, wurde mit dem Rückstande obige Operation

wiederholt. Als die harzartige Masse in der angedeuteten Weise 5 bis 6 Mal behandelt und hierdurch ein sehr grosser Theil des beigemengten Veratridins entfernt worden war, begann von Neuem eine Abscheidung reichlicher Mengen von krystallisirtem Veratrin. Bei Fortsetzung dieser Behandlungsweise schied sich anfänglich noch etwas krystallisirtes Veratrin aus, schliesslich verblieb jedoch eine Harzmasse, aus welcher kein krystallisirtes Veratrin mehr isolirt werden konnte; auch die über letzterer befindliche, von Alkohol befreite Flüssigkeit enthielt schliesslich nur noch sehr wenig Substanz in Lösung.

In den wässerigen Flüssigkeiten, welche in grosser Menge bei diesen Operationen erhalten wurden, befand sich im Wesentlichen nur veratrumsaures Veratroïn, das unmittelbare Zersetzungsproduct des Veratridins. Es dürfte somit wohl durch den Versuch der Beweis erbracht sein, dass in der sogenannten amorphen Modification des Veratrins nur ein Gemisch von krystallisirbarem Veratrin und amorphem Veratridin vorliegt, welches sich von dem officinellen Veratrin nur dadurch unterscheidet, dass das Mengenverhältniss der beiden Basen darin ein anderes ist, als in jenem.

Wenn ich nunmehr am Schlusse dieser Arbeit auf die Resultate meiner Untersuchungen zurückblicke, so lassen sich die wesentlichsten derselben in Kürze vielleicht folgendermaassen zusammenfassen:

1) Das reine, officinelle Veratrin besteht aus einem sehr innigen, äusserlich amorphen Gemische zweier anscheinend isomeren Alkaloïde der Formel $C^{32}H^{49}NO^{9}$, von denen das eine krystallisirbar und in Wasser so gut wie unlöslich — krystallisirtes Veratrin (Cevadin von Wright und Luff) —, das andere nicht krystallisirbar, aber in Wasser löslich ist — Veratridin (lösliches Veratrin von Weigelin, E. Schmidt und Köppen). — Relativ kleine Mengen des ersteren Alkaloïdes reichen hin, um das letztere in Wasser unlöslich zu machen, und geringe Mengen des letzteren genügen wiederum, um ersteres an der Krystallisation zu hindern. Daher gelingt es weder die krystallisirbare Base durch Umkrystallisiren des käuflichen Veratrins aus Lösungsmitteln darzustellen, noch das wasserlösliche Veratridin durch Ausziehen des käuflichen Präparates mit Wasser zu gewinnen.

2) Durch Kochen mit alkoholischer Barythydratlösung werden diese beiden Alkaloïde in folgender Weise gespalten:

a) Krystallisirtes Veratrin (Cevadin v. W. u. L.): $C^{32}H^{49}NO^{9}$, zerfällt in Angelicasäure und in amorphes Cevidin: $C^{27}H^{45}NO^{9}$, im Sinne folgender Gleichung:
$C^{32}H^{49}NO^{9} + 2H^{2}O = C^{5}H^{8}O^{2} + C^{27}H^{45}NO^{9}$.

b) Veratridin (wasserlösliches Veratrin von Weigelin, E. Schmidt und Köppen): $C^{32}H^{49}NO^{9}$, von dergleichen Zusammensetzung wie das krystallisirte Veratrin, soweit die gefundenen analytischen Daten und das Studium der Spaltungsproducte geeignet sind, dies zu beweisen (vielleicht auch identisch mit dem Veratrin von Wright und Luff), spaltet sich in Veratrumsäure und in eine amorphe Basis, das Veratroïn: $C^{55}H^{92}N^{2}O^{16}$, im Sinne folgender Gleichung:
$2C^{32}H^{49}NO^{9} + 4H^{2}O = C^{9}H^{10}O^{4} + C^{55}H^{92}N^{2}O^{16} + 2H^{2}O$.

Bei längerer Berührung mit Wasser oder bei kurze Zeit andauerndem Erhitzen seiner wässerigen Lösung auf 100° C. geht das Veratridin zunächst in veratrumsaures Veratroïn: $C^{55}H^{92}N^{2}O^{16} . C^{9}H^{10}O^{4} + 2H^{2}O$ über, welches alsdann durch verdünnte Säuren in Veratroïn und Veratrumsäure weiter zerlegt wird.

3) In dem officinellen Veratrin ist allerdings eine mit dem krystallisirten Veratrin isomere Basis enthalten, dieselbe ist jedoch nicht nur als eine Modification des Veratrins anzusehen, sondern unter den unter 2) gemachten Voraussetzungen als ein wirkliches Isomeres des Veratrins: Veratridin, anzusprechen. Keineswegs ist jedoch letztere Basis als ein Gemisch von Basen, Zersetzungsproducten und Salzen zu betrachten, wie es nach der Ansicht von Wright und Luff der Fall sein soll.

4) Die von E. Schmidt und Köppen beschriebene amorphe Modification des Veratrins entspricht in ihrer Zusammensetzung dem officinellen Veratrin, nur ist das Mengenverhältniss von krystallisirbarem Veratrin und amorphem Veratridin darin ein anderes als in jenem Präparate.

Arbeiten der Titriranalyse.

Von E. Reichardt in Jena.

Wie schon früher besprochen, ist die Titriranalyse im Ganzen nichts Anderes, als eine zweckentsprechende Erweiterung und Vervollkommnung der sogenannten Tropfenanalyse, d. h. der längst

namentlich in den Apotheken gebräuchlichen Weise, bei sehr kleinen Mengen und empfindlichen Reactionen durch die Anzahl der verbrauchten Tropfen des Reagenses eine annähernde und oft mit grosser Genauigkeit behaftete Mengenbestimmung zu liefern. Es führte diese übliche Weise natürlich dahin, die zu tropfende Lösung auf einen bestimmten Gehalt zu stellen und was, z. B. bei der feinsten Reaction auf Eisenoxyd durch Schwefelcyankalium, die Waage nicht zu bestimmen gestattete, ergab die Stärke der Färbung bei einer gewissen Anzahl verbrauchter Tropfen des Reagenses. H. Wolff in Blankenese hat diesen Theil der Farben- oder Färbungsanalyse mit sehr brauchbaren Apparaten versehen, wodurch es möglich ist, die Gleichartigkeit der Färbung zweier Flüssigkeiten mit sehr grosser Schärfe zu erlangen. Allein auch Fällungen, d. h. Beobachtungen über eintretende Niederschläge u. dergl. wurden ohne die Verwendung der Titrirapparate schon reichlich in der angewandten Chemie in Gebrauch gezogen; alle diese Versuche erhalten ihre sichere Entscheidung oder Begründung erst durch die Handhabung der Titrirapparate und der Titrir- oder Maassflüssigkeiten. Das unsichere Tropfenzählen verwandelt sich in die genaueste Messung der Flüssigkeitsmenge nach Cubikcentimetern und die äquivalent gestellten Lösungen sprechen sofort die Ergebnisse der Bestimmung mit den in der chemischen Analyse allein entscheidenden Atomzahlen aus, so getheilt und verfeinert, dass es oftmals möglich wird, weit über die Grenzen der Gewichtsanalyse hinaus zu gelangen.

Hieraus ergiebt sich einmal der Gebrauch der Mess- oder Maassapparate, mit der hinreichenden Genauigkeit ausgeführt, und die Herstellung äquivalenter Lösungen, welche desgleichen die grösste Sorgfalt beanspruchen, da sie die alleinige Grundlage der Maassanalyse bieten.

Da Jeder die Ergebnisse seiner Untersuchung zu vertreten hat und die eigene Ueberzeugung der Richtigkeit der Bestimmung gewinnen muss, halte ich es für unerlässlich, die Maassflüssigkeit selbst zu bereiten, **nicht zu kaufen,** denn in letzterem Falle überträgt der Analytiker die Grundlage seiner Untersuchung auf Andere und würde es dann sicher geeigneter sein, die gesammte Untersuchung Anderen aufzubürden, d. h. die Verantwortlichkeit dem zu übertragen, der auch die Grundlagen der Bestimmung zu verantworten hat.

Da diese Normallösungen für viele Bestimmungen dienen sollen, so hängt Alles von der Genauigkeit der Darstellung derselben ab, weshalb chemische Waage und Gewichte, d. h. mit der Genauigkeit für chemische Untersuchungen ausgestattet, sich nothwendig machen. Sehr viele Apotheker besitzen schon dergleichen, welche im Allgemeinen die Schwankungen des Milligrammes genau angeben sollen, wo nicht, ist es allerdings erforderlich, sie zu beschaffen; die Waage dient dann gleichzeitig zur Prüfung der kleinen Gewichte und überhaupt der genauesten Wägungen kleinster Mengen, wie sie bei dem Decimalgewichte wie oft sich nöthig machen. G. Westphal in Celle, welcher sich von jeher dieser Aufgaben mit anerkennenswerthem Eifer widmete und Genauigkeit der Apparate mit der practischen Handhabung verbindet, hatte deshalb in der Generalversammlung zu Berlin auch eine billige, für diesen Zweck der Abwägung äquivalenter Mengen bestimmte Waage aufgestellt, welche allgemeine Anerkennung fand. Es ist also nothwendig, eine mit der Genauigkeit für chemische Untersuchung versehene Waage zu haben und soll in keiner Weise eine Bevorzugung hier ausgesprochen werden.

Dass es Aufgabe ist, bei der Darstellung solcher Maassflüssigkeiten die grösstmöglichste Genauigkeit zu handhaben, ist selbstverständlich und deshalb eben Aufgabe eines Jeden, diese Bereitung selbst vorzunehmen, da man nur sich selbst das ungeschwächte Vertrauen bieten kann.

Die äquivalenten Normallösungen werden auf das Liter, der leicht theilbaren, decimalen Einheit unseres jetzigen Maasssystemes, gestellt, wozu möglichst genau gestellte Literflaschen, auch einige der Theile desselben gebraucht werden, z. B. 1 — 3 Literflaschen, desgl. 500 Cub.-Cent., 200 und 100 C.C. Hierzu eignen sich unbedingt besser die bauchigen Flaschen mit engem Halse, wie nebenstehende Zeichnung, weit weniger die sogen. Mischflaschen, welche bei gleichbleibender Weite, wie die Standgefässe, die Theilung auf Cub.-Cent. enthalten. Die grosse Oberfläche der Flüssigkeit in letzteren gestattet keine genaue Auffüllung, welche bei den bauchigen Literflaschen durch die bedeutende Verengerung des Halses bewirkt wird; ebenso ist es bei den für manche Zwecke geeigneten Flaschen mit



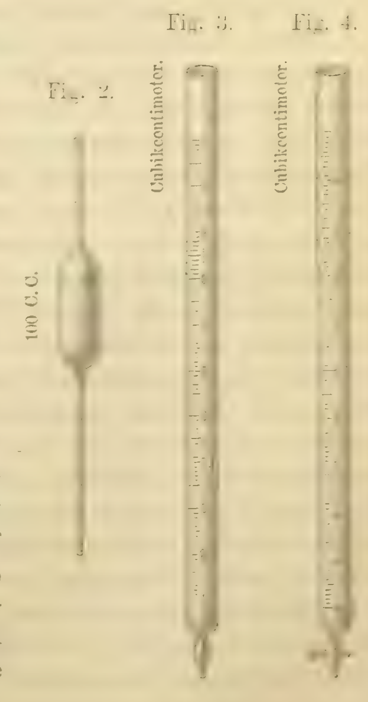
(1 Litre bei 15° C.)

weniger Inhalt, welche in neuerer Zeit deshalb mit sehr engen Hälsen verfertigt werden.

Die Normalflüssigkeiten beziehen sich darauf, dass in 1 Liter Flüssigkeit die bestimmte, äquivalente Menge des Körpers gelöst sei, nicht umgekehrt, dass man die vorgeschriebene Menge in 1 Liter Flüssigkeit löse, denn dies Letztere würde Ungenauigkeiten ergeben müssen, indem z. B. der zu lösende Körper das Liter Flüssigkeit vermehrt, oder überhaupt ändert. Man soll deshalb nicht in einem Liter Wasser lösen, sondern zu einem Liter.

Die Silberlösung ist z. B. eine zehntelnormale, d. h. in 1 Liter soll $^1/_{10}$ Aequivalent Silbernitrat gelöst sein oder in 10000 C.C. 1 Aequivalent. 1 Aequivalent $AgNO^3$ ist = 170. $^1/_{10}$ Aequivalent = 17. Man löse daher 17 g. möglichst genau abgewogenes $AgNO^3$ in der Literflasche mit etwas Wasser auf und verdünne dann bei der Normaltemperatur von 15° C. diese Lösung bis auf 1 Liter; jedes Cub.-Centimeter dieser Lösung enthält dann $^1/_{10000}$ Aequivalent $AgNO^3$ = 0,017 g.

Die Darstellung der durch Lösung fester Stoffe zu erhaltenden Normalflüssigkeiten beansprucht demnach, feine Waage und Gewichte, genaueste Wägung und als Apparate 1 Literflasche oder bei weniger Bedarf eine dementsprechende kleinere, ebenfalls genau eingestellte Maassflasche.



Die weiteren zur Maassanalyse nothwendigen Apparate sind Maassröhren und zwar sowohl Saugröhren (Pipetten), wie Abflussröhren (Büretten), erstere bezeichnet Fig. 2, letztere Fig. 3 zu Quetschhahn und Fig. 4 mit Glashahn. Dies die einfachsten, aber auch völlig ausreichenden Formen, welche ausserdem passend und unpassend umgestaltet worden sind und bald hier bald da für besondere Zwecke geändert geboten werden.

In gewisser Beziehung könnte man die Saugröhren durch die Abflussröhren vollständig ersetzen, allein die so einfachen Pipetten gestatten sehr leichte Handhabung und sicherste Messung, weshalb sie nicht entbehrt werden können. Sie verlangen allerdings etwas Uebung, in dem man bis wenig über die Marke die Flüssigkeit einsaugt, rasch mit dem Zeigefinger schliesst und nur durch schwache Lüftung die überstehende Menge bis zur Marke ablaufen lässt. Die Pipetten sind so gefertigt, dass die ablaufende und abtropfende Flüssigkeit genau die Anzahl Cubikcentimeter ergeben muss, ohne Nachspülung! sodass man ununterbrochen hinter einander arbeiten kann.

Die Genauigkeit der Pipetten liegt abermals in der feinen Röhre, welche den oberen Theil ausmacht, so dass selbst kleinste Mengen Flüssigkeit sofort bemerkbar hervortreten müssen, die Marke demnach sehr genau bezeichnen muss.

Es genügen für gewöhnlich einige Pipetten von je 100 C. C., 50 C. C., 10, 2 und 1 C. C.; oder man schafft sich auch 25, 20, 5 C. C. in verschiedenen Stücken an, da diese Saugröhren zu sehr billigem Preise hergestellt und geliefert werden.

Werth und Verwendung können durch einfache Beispiele vorgeführt werden. Es sind 276 Cub.-Cent. Flüssigkeit abzumessen! Hierzu bediente man sich gern der getheilten Cylinder, welche z. B. bei 1 Liter Inhalt Theilstriche bis zu 5 oder 10 C. C. haben, kleinere Theilungen sind nicht möglich, da bei der nothwendigen Weite eines solchen Gefässes 1 C. C. kaum merkbare Erhöhung des Flüssigkeitsspiegels bewirken kann. Dies erreicht man aber dadurch, dass man sich noch Cylinder zu 200 oder 100 oder 50 C. C. Inhalt zulegt und diese geben dann die kleineren Theilungen schärfer wieder, jedoch nimmermehr mit der Genauigkeit der Pipette, deren einziger Theilstrich auf der feinen obersten Röhre sich befindet. Man saugt deshalb in ein beliebiges, hinlänglich geräumiges Glas mittelst Pipetten 2×100 C. C., 1×50, 2×10, 1×5, 1×1 C. C. und hat nun mit möglichster Schärfe 276 C. C. zugeführt. Vergleicht man endlich den Preis graduirter Cylinder und denjenigen der Pipetten, so sind die letztern natürlich weit billiger und bei etwaigem Zerbrechen leichter ersetzbar auch in Beziehung der Kosten. Ganz abgesehen von der Unmöglichkeit, kleinere Mengen Flüssigkeit in grösseren Messcylindern genau zu stellen, ist die Arbeit mit den Pipetten eine sehr rasche, die Ablesung und möglichst scharfe Einstellung in der grösseren Maasscylindern dagegen eine oft sehr zeitraubende und unangenehme.

Diese Saugröhren finden aber ferner bei der Analyse überhaupt sehr geeignete Verwendung. Bei der früher fast allein üblichen Gewichtsanalyse wird ein dem Gange der Untersuchung und der Genauigkeit der Waage und der Bestimmung entsprechende Menge Körper abgewogen; z. B. 1 g. oder 0,376 g.; d. h. die gerade auf die Waage gelangende Menge genommen; bei einer zweiten, z. B. vergleichenden Analyse wiegt man eine zweite beliebige Menge ab, die Rechnung wird dann später die zu vergleichenden Zahlen ermitteln. Weit leichter und genauer werden aber diese Bestimmungen werden, wenn man eine grössere Menge Körper abwiegt und die zur Untersuchung bestimmte Lösung auf ein bestimmtes Maass — Titre — bringt, z. B. auf 500 C. C. Hierauf nimmt man 100 C. C. oder 10 oder 50 zu dieser oder jener Bestimmung und hält immer noch Vorrath zu Vergleichsbestimmungen oder unvorhergesehenen Unglücksfällen zur Hand. Dieselbe Lösung von demselben Körper und stets genügend zur weiteren Prüfung, das sind Vortheile, welche jeder Analytiker einsehen wird. Ferner Prüfung von irgend welcher Flüssigkeit in Maass- oder Gewichtsanalyse — man nimmt 1-, 2-, 3- u. s. w. Mal 10 C. C. und gebraucht dazu überall die Pipetten, vielleicht ein und dieselbe. So erfahren gerade diese Saugröhren eine sehr vielfältige und empfehlenswerthe Verwendung.

Die Büretten und Abflussröhren sind dagegen diejenigen Apparate, mit welchen die eigentliche Maassanalyse ausgeführt wird. Die Genauigkeit derselben hängt von der Ausführung der Theilung ab, weshalb früher sogar vielfach vorgeschrieben wurde, diese selbst zu fertigen; jedoch besitzen die eigentlichen Glaskünstler jedenfalls mehr Uebung darin; die erkauften Büretten bedürfen aber stets genauer Nachprüfung. Büretten für mehr Flüssigkeit — 50 und mehr Cub.-Cent. — werden wegen der grössern Weite der Röhren stets ungenauer, so dass die Theilung in $^1/_{10}$ C. C. kaum noch günstige Ablesung gestattet, deshalb ist es geeigneter, die Analyse mit dünnröhrigen, kleinern Abflussröhren vorzunehmen 10—25 C.C., bei denen dann eine nothwendige Genauigkeit auch den Ungeübtern geboten wird. Für kleinste Theilungen von z. B. 1 C. C. in 10 oder 100 Theilen dienen meistens völlig gleichmässig beschaffene Röhren mit dünnster Oeffnung und zum Saugen eingerichtet; bei der gewöhnlichen Titriranalyse werden diese letzteren fast niemals gebraucht. Der Ausfluss wird durch den Quetschhahn oder Glashahn geregelt, letztere Vorrichtung kann jedoch nicht bei Alkali gebraucht werden,

da der Hahn sehr bald fest wird und völlig unbrauchbar; für diese Flüssigkeit ist Quetschhahn mit Gummischlauch vorzuziehen. Für genauere Ablesung des Flüssigkeitsstandes empfahl man früher vielfach die nach Erdmann benamten Schwimmer, d. h. in die Röhre passende hohle Glaskörper mit eingeschliffenem Ring. Ich habe bemerkt, dass diese Vorrichtungen keine grössere Genauigkeit gestatten und gebrauche dieselben nicht mehr, namentlich werden auch die mit Quecksilber versehenen Schwimmer sehr bald undurchsichtig.

Die Glashähne bringt man in neuerer Zeit besser auf einer rechtwinklig angeschmolzenen Abflussröhre an; wenn man sonst will, können die Glashahnbüretten gänzlich übergangen und nur solche mit Quetschhahn in Gebrauch genommen werden.

Bei dem Auffüllen der Büretten, was oft zweckmässiger durch kleine Trichter geschieht, ist darauf zu achten, dass in dem unteren engen Theilen bei dem Abflusse keine Luftblasen bleiben; sie werden durch wiederholtes, rasches und theilweises Abfliessen der Flüssigkeit beseitigt, zuletzt stellt man die letztere auf 0 ein und beginnt alsdann die Untersuchung.

Obgleich für die Prüfung pharmaceutischer oder chemischer Präparate verschiedene Untersuchungsweisen gebraucht werden, führt die Maassanalyse doch sehr häufig auf das Normalalkali und die Normalsäure zurück, welche demgemäss den gesammten maassanalytischen Bestimmungen zu Grunde gelegt werden. Die jetzt gesetzliche Pharmacopoe hat beide Flüssigkeiten auf 1 Aeq. zu 1000 C. C. = 1 Liter gestellt. Die Stärke der Salzsäure oder Lauge wird für gewöhnlich durch das specifische Gewicht bestimmt und auch die neue Pharmacopoe sagt bei der Darstellung der Normalsäure, dass eine bestimmte Menge der officinellen Salzsäure mit Wasser auf ein Liter gebracht werden soll, aber die Stärke der Normalsalzsäure wird nicht nur durch das specifische Gewicht, sondern auch durch Neutralisation mit Normalalkali bestimmt, setzt also schon das letztere voraus. Durch sorgfältige und vielfältige Prüfungen, namentlich auch von Mohr, wurde erkannt, dass die reine krystallisirte Oxalsäure sich am zweckmässigsten zur Darstellung der ersten Normalsäure eigne. Dieselbe muss frisch krystallisirt lufttrocken sein oder völlig unverwittert sich zeigen. Die gewöhnliche Oxalsäure enthält fast stets grössere Mengen Alkali, welche beim Glühen als Asche erhalten und bestimmt werden können. Es ist dringend nothwendig, diese Säure

durch Umkrystallisation grösserer Mengen sich so rein verschaffen, dass sie völlig aschenfrei oder weniger als $^1/_{10}$ Proc. nicht flüchtiger Theile enthalte; die letztere Grenze zeigt bei den weitern Untersuchungen keinen merkbaren Einfluss mehr.

Die Krystalle werden am Besten zwischen mehrmals zu wechselnde Fliesspapiere, ohne jede Erwärmung getrocknet und entsprechen dann der Formel $C^2H^2O^4 + 2H^2O$ und hiervon wird dann 1 Aeq. = 126 g. genau abgewogen. Jedoch löst sich diese Menge nicht vollständig bis zu 1 Liter Wasser, weshalb man entweder $^1/_2$ Aeq. = 63 g. nimmt und so eine Säure 1 Aeq. : 2000 erhält oder man wählt $^1/_{10}$ Normalsäure = 1 Aeq. : 10000 und löst dann nur 12,6 g. der trocknen Säurekrystalle zu 1 Liter Wasser auf.

So richtig es ist, dass diese lufttrockne, krystallisirte Oxalsäure sich am Besten zur Titerstellung eignet, so hat sie doch den Nachtheil der geringeren Haltbarkeit der Lösung, welche bald Schimmel erhält u. s. w. Deshalb wählt man zur Normalsäure namentlich Schwefel- oder Salzsäure und gebraucht die Oxalsäure nur zur Richtigstellung.

Die Pharmacop. Germ. edit. alter. benutzt deshalb die Oxalsäure nur zur Feststellung des Normalalkali, hier Kali und sagt: 1 g. Oxalsäure erfordert zur Sättigung 15,9 C. C. volumetrische Kalilösung; dies entspricht mit möglichster Genauigkeit den äquivalenten Verhältnissen.

Da Kali oder Natron leicht Kohlensäure anziehen, so ist bei Liq. Kalii hydrici volumetricus bestimmt vorgeschrieben, kohlensäurefreies Kali zu verwenden. Es ist deshalb bei Darstellung der Normallauge nothwendig, darauf zu prüfen und nur frisch bereitete Lauge zu verwenden.

Zur Prüfung der Normalsalzsäure schreibt die Pharmacopoe ferner frisch geglühtes reines kohlensaures Natron vor und soll 1 g. desselben 18,8 C. C. der Normalsalzsäure sättigen.

Diese äquivalenten Normallösungen sind einwerthig gestellt, d. h. sie entsprechen dem Aequivalente des einwerthigen Cl, K, Na, HCl u. s. w. und dies ist bei jeder Bestimmung zu beachten. Hierdurch ist aber geboten, dass man stets mit der gleichwerthen äquivalenten Menge rechnen kann und meistentheils auf den Gehalt der eigentlichen Normallösung an gelöstem Körper gar keine Rücksicht zu nehmen hat.

Will man z. B. prüfen, wie genau das Titer durch die Angabe der Pharmacopoe bei der Normalsalzsäure gestellt wird durch die Forderung, dass 1 g. Na^2CO^3 18,8 C.C. Normalsäure sättige, so ist es nur nöthig die äquivalente Menge Na^2CO^3 zu suchen. 1 Aeq. HCl entspricht $^1/_2$ Aeq. $Na^2CO^3 = \frac{106}{2} = 53$. Die Normalsäure ist 1 Aeq. : 1000 C.C., demnach entspricht 1 C.C. = $0{,}053 \times 18{,}8 = 0{,}9964$ g. Hierbei ist die Aequivalentenzahl von Na zu 23 gesetzt, genauer ist dieselbe 23,178 oder für $Na^2CO^3 = \frac{106{,}3}{2} = 53{,}15 \times 18{,}8 = 0{,}999$ g. Die Genauigkeit geht also bis in die dritte Decimalstelle, eine Erhöhung um 0,001 führt zur Zahl 1. Würde man nun mit der Normalsäure irgend eine Base sättigen, so ist es nur nöthig, die Anzahl der verbrauchten C.C. mit der gleichwerthen äquivalenten Menge derselben zu vervielfältigen. Die thatsächlich verbrauchte Menge der Säure ist dabei ohne Bedeutung.

Selbstverständlich ist die Prüfung von Säure und Base auch gegenseitig zu führen, so dass sich Cub.-Cent. gegen Cub.-Cent. beider Normalflüssigkeiten genau neutralisiren müssen.

Die äquivalente und einwerthe Stellung der Normallösungen kann bei einigermassen Beachtung sehr vielgestaltet ausgebeutet werden. Wie schon bemerkt hat man nur die gleichen, äquivalenten Werthe der bestimmten Stoffe in Rechnung zu stellen. Bei der Silberlösung ergiebt die Zahl 17 = $^1/_{10}$ Aequivalent $AgNO^3$ und die Lösung also 1 Aeq. = 10000 C.C. oder, wie man vielfach es nennt, Zehntelnormallösung, eben so die Kochsalzlösung. Im Vergleiche der bekannten Aequivalentenzahlen lässt sich die äquivalente Stellung sofort erkennen.

Kochsalzlösungen und Silberlösung decken sich abermals gegenseitig und dienen zur Prüfung, wie bei Liq. Natrii chlorati volumetricus auch angegeben ist. Bestimmt man nun mit der Silberlösung Cl, Br, J oder KCl, KBr, KJ, NaCl, NaBr, NaJ u. s. w., so hat man nur die verbrauchte Anzahl C.C. der Normalsilberlösung mit den 10000tel Aequivalenten einer jeder dieser einwerthen Verbindungen zu vervielfältigen und ersieht alsbald auf das Genaueste die vorhandene Menge.

Die Darstellung der Normallösungen durch genaueste Abwägung der äquivalenten Menge ist der einfachste Weg, aber bei Säure und Base nicht möglich, weshalb man hier die Neutralisation bekannter

Stoffe zu Grunde legt, wie z. B. bei dem Normalkali 1 g. Oxalsäure. Natürlich kann man diese Normallösungen nur durch Verdünnung stärkerer Lösung erhalten. Mohr und die Meisten der mit Titriranalyse Vertrauten lösen alsbald $^1/_2$ Aequiv. $C^2H^2O^4 + 2H^2O$ $\frac{126}{2} = 63$ g. zu 1000 Cub.-Cent. auf oder nur 6,3 g. zu 100 C.C. Man nimmt hierauf 10 C.C. dieser einwerthen Oxalsäurelösung und neutralisirt mit der gegebenen starken Kalilauge, verbraucht z. B. davon 2—3 oder 4,5 C.C. Zur besseren Kenntniss wiederholt man die Prüfung mit 10 oder 20—30 C.C. Oxalsäure. Die weitere Rechnung ist einfach, da Säure und Base hier gleich gestellt werden sollen. Hat man z. B. 3,5 C.C. Kalilauge verbraucht, so müssen 6,5 C.C. Wasser zugefügt werden, um die gleiche Stellung von 10 C.C. zu erlangen oder 350 C.C. werden zu 1 Liter verdünnt. Hierbei ist namentlich wieder die früher hervorgehobene genauere Messung in Literflaschen mit Marke und mit Hilfe der Saugröhren (Pipetten) zu beachten. Nimmt man nach der Pharmacopöe 1 g. Oxalsäure zur Sättigung, so ist es ebenfalls empfehlenswerth, durch mehrere Versuche zuerst genau die Stärke der Lauge festzustellen und dann erst zur Verdünnung zu schreiten.

Die weitere Ausführung der Titeranalyse ergiebt die Vorschrift und die sehr bald zu erlangende Fertigkeit der Handhabung der Apparate von selbst.

Einige Beobachtungen über das Verhalten des Schwefelammoniums zu den Metallen der Schwefelammoniumgruppe,

wenn diese sich als Doppelsalze der Pyrophosphorsäure (Pyrophosphorsaures Metalloxyd — Pyrophosphorsaures Natron) in Lösung befinden.

Von Georg Buchner in München.

Giebt man zu den Lösungen der Salze des Manganoxyduls, Manganoxydes, Eisenoxyduls und Oxydes, Uranoxydes, des Nickel- und Kobaltoxydules, des Zinkoxydes, der Thonerde und des Chromoxydes eine Lösung von pyrophosphorsaurem Natron, so entsteht ein Niederschlag von den unlöslichen Verbindungen dieser Metalloxyde mit

der Pyrophosphorsäure. Diese Niederschläge sind ziemlich leicht löslich im Ueberschuss des pyrophosphorsauren Natrons mit Ausnahme der Verbindung des Chromoxydes, welche darin ziemlich schwerlöslich ist. Diese Lösungen zeigen ein verschiedenes Verhalten gegen Schwefelammonium, und schien es mir nicht uninteressant einige vergleichende Versuche hierüber anzustellen. Ebenso wie sich die Lösungen der pyrophosphorsauren Doppelsalze verschieden gegen Schwefelammonium verhalten, ebenso ist natürlich auch die Wirkung des pyrophosphorsauren Natrons auf die frischgefällten Schwefelmetalle dieser Gruppe, beziehungsweise durch Schwefelammonium gefällten Hydroxyde des Chrom und Aluminiums, eine verschiedene.

Im Nachstehendem findet sich eine kurze Darstellung dieses Verhaltens. In der mir zu Gebote stehenden Literatur konnte ich darüber nichts Bezügliches finden. Nur Persoz bespricht in einer Abhandlung über „pyrophosphorsaure Doppelsalze.“ Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 65. S. 163 das Verhalten des pyrophosphorsauren Eisennatrons gegen Schwefelammonium. Dessen Angaben werde ich beim Eisen anführen.

Die verwendeten Salze kamen in einer 1 — 2 % Lösung zur Anwendung, das pyrophosphorsaure Natron in einer 5procentigen. Schwefelammonium wurde gelbes $(NH^4)^2S + xS$ benutzt.

1. Mangan.

a) Manganoxydul.

Giebt man zu einer Lösung des schwefelsauren Manganoxydules, pyrophosphorsaures Natron, so fällt weisses pyrophosphorsaures Manganoxydul nieder, welches sich leicht im Ueberschuss des Fällungsmittels zu einer klaren farblosen Flüssigkeit löst. In dieser Lösung erzeugt Schwefelammonium weder eine Trübung noch eine Fällung. Erst beim längeren Stehen, schneller aber beim Erwärmen scheidet sich an den Wänden und am Boden des Gefässes ein weisses krystallinisches Salz aus. Concentrirt man die Lösung, so scheidet sich noch mehr ab, und die Lösung enthält nur noch eine geringe Menge Mangan. Dieses Salz enthält Pyrophosphorsäure, Mangan, Natron und Ammoniak und ist das von Otto in den Annalen der Chem. und Pharm. Bd. 16, 202 beschriebene Doppelsalz, pyrophosphorsaures Natron-Ammoniak-Manganoxydul,

$P^2O^7 \begin{cases} Na' \\ NH^4 \\ Mn'' \end{cases}$ ein in Wasser schwerlösliches krystallinisches Doppelsalz.

Bringt man umgekehrt zu einer Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul, Ammon und Schwefelammonium und fügt zu dem entstandenen Mangansulfür, ohne es von der Flüssigkeit zu trennen, eine hinreichende Menge pyrophosphorsaures Natron, so löst sich das Mangansulfür zu einer fast farblosen Flüssigkeit, die sich nach einiger Zeit trübt und das oben erwähnte Salz ausscheidet. Die Lösung des pyrophosphorsauren Manganoxydul-Natrons lässt auf Zusatz von Aetzkali Manganohydroxyd fallen; kohlensaures Natron aber fällt die Lösung nicht.

b) Manganoxyd.

Eigenthümlich ist das Verhalten des Manganoxydes. Zu diesen Versuchen benutze ich eine Manganoxydlösung, erhalten durch Schmelzen von Manganhyperoxyd oder auch Manganoxyd mit Phosphorsäure im Platintiegel, und Lösen der violettrothen Schmelze in pyrophosphorsaurem Natron. Giebt man zu dieser Lösung Schwefelammonium, so entsteht kein Niederschlag; die Lösung wird gelb und setzt nach längerem Stehen oder schneller beim Erwärmen das oben erwähnte krystallinische Doppelsalz P^2O^7, Mn, Na, NH^4, ab. (Im Falle das angewendete Manganoxyd eisenhaltig ist, geht natürlich das Eisen als Ferripyrophosphat in Lösung und man erhält zuerst einen grünen Niederschlag von Eisensulfür, wie nachher beim Eisen beschrieben wird.) Giebt man zu obiger Lösung des pyrophosphorsauren Manganoxyd-Natron Ammon, so fällt braunes Manganoxydhydrat nieder; dieses löst sich auf Zusatz von Schwefelammonium auf und aus der klaren Lösung fällt beim Kochen P^2O^7, Na, NH^4, Mn nieder.

2. Eisen.

a) Eisenoxydul.

Giebt man zu schwefelsaurem Eisenoxydul Natriumpyrophosphat im Ueberschuss, so löst sich der anfangs entstandene Niederschlag von Ferropyrophosphat ziemlich leicht zu einer klaren Flüssigkeit auf. Schwefelammonium fällt hierin sofort das Eisen als Sulfür. Die überstehende Flüssigkeit enthält aber immer noch eine Spur Eisen. Eine vollständige Fällung konnte ich niemals erzielen. Kocht man die Lösung, welche das frisch gefällte Eisensulfür enthält, mit

einem grossen Ueberschuss von Natriumpyrophosphat, so löst sich das Eisensulfür zu einer fast farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten eine tief dunkelgrüne Farbe annimmt und fast alles Eisen wieder als Sulfür fallen lässt.

b) Eisenoxyd.

Eine Lösung des Ferripyrophosphates in Natriumpyrophosphat verhält sich meinen Beobachtungen nach gleich dem vorhergehend erwähnten Ferropyrophosphat.

Persoz sagt in seiner Abhandlung Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 65. S. 163, dass das Ferropyrophosphat durch Schwefelammonium vollständig gefällt, die Lösung des Ferripyrophosphats jedoch nur grün gefärbt werde; er glaubt sogar hierauf eine Trennung des Eisenoxyduls vom Eisenoxyd bewerkstelligen zu können. Ich habe das nicht bestätigt gefunden.

3. Uran.

Wenn man zu einer Uranylsalzlösung Ammon und dann Schwefelammonium bringt, so entsteht ein brauner Niederschlag von Uranylsulfid, welcher sich leicht und vollkommen in einer Lösung von Natriumpyrophosphat löst. Diese Lösung bleibt sowohl beim längerem Stehen, als auch bei längerem Kochen vollständig klar. Aetzkali erzeugt in dieser Lösung keinen Niederschlag.

4. Kobalt.

Giebt man zu einer Kobaltchlorürlösung Natriumpyrophosphat, so erhält man, wenn genug dieses Salzes zugesetzt ist, wie in den vorhergehenden Fällen, ein lösliches Doppelsalz. Schwefelammonium fällt hieraus alles Kobalt als Schwefelkobalt, die Flüssigkeit ist frei von Kobalt. Das Schwefelkobalt ist unlöslich in Natriumpyrophosphat und nimmt dieses auch beim Kochen kein Kobalt auf.

5. Nickel.

Dieses Metall verhält sich wie das vorhergehende.

6. Zink.

Versetzt man eine Zinksulfatlösung mit überschüssigem Natriumpyrophosphat, so löst sich das zuerst gefällte Zinkpyrophosphat leicht wieder auf. Schwefelammonium fällt hieraus alles Zink als Schwefelzink, welches unlöslich ist, auch beim Kochen mit überschüssigem Natriumpyrophosphat.

7. Aluminium.

Giebt man zu einer Alaunlösung Ammoniak oder Schwefelammonium, so löst sich das in beiden Fällen niedergeschlagene Aluminiumhydroxyd leicht auf Zusatz von Natriumpyrophosphat. Diese Lösung bleibt sowohl bei längerem Stehen als auch beim Kochen vollständig klar. Die gekochte Lösung aber wird beim Erkalten trübe. In der Lösung des pyrophosphorsauren Doppelsalzes bringt Ammon oder Schwefelammonium keine Fällung hervor.

8. Chrom.

Giebt man zu einer Lösung eines Chromoxydsalzes Ammon und Schwefelammonium und zuletzt einen Ueberschuss von Natriumpyrophosphat, so löst sich das gefällte Chromhydroxyd weder in der Kälte noch beim Kochen auf. Wenn man aber zu einer Chromoxydlösung Natriumpyrophosphat im Ueberschuss setzt, so löst sich ein Theil des zuerst entstandenen pyrophosphorsauren Chromoxydes, wenn auch schwierig, zu einer sehr schön grün gefärbten Flüssigkeit. In dieser Lösung giebt Schwefelammonium keine Fällung; erst bei längerem Kochen trübt sich die Flüssigkeit.

Aus vorliegenden Versuchen ergiebt sich folgende Uebersicht:

Aus der Lösung der pyrophosphorsauren Doppelsalze werden durch Schwefelammonium gefällt als Schwefelmetalle:

Zink, Kobalt, Nikel, Eisenoxydul und Oxyd. Davon nicht gefällt bleiben in Lösung:

Manganoxydul, Manganoxyd, Uran, Chrom und Aluminium.

Aus dieser Lösung wird beim längeren Stehen oder Erwärmen als pyrophosphorsaures Doppelsalz gefällt:

Manganoxydul und Manganoxyd, beide als P^2O^7, (Mn, NH^4, Na). Beim Kochen und nachherigen Erkalten fällt aus dieser Lösung nieder:

Aluminінum und Chrom.

Auch beim Kochen bleibt in Lösung: Uran.

Wie man aus diesen Versuchen ersieht, zeichnet sich hier besonders das Mangan durch seine, von dem sonstigen Verhalten gegen Schwefelammonium abweichende Reaction aus. Sowohl als

Oxydul als auch als Oxydsalz wird es nicht als Sulfür, sondern als pyrophosphorsaures Doppelsalz gefällt, wobei das Oxyd reducirt, und in das Oxydulsalz übergeführt wird. In diesem Verhalten zeigt sich deutlich die Annäherung des Mangans an die Gruppe des Magnesiums, während die Metalle der sogen. Eisengruppe (Fe, Co, Ni) ungehindert der Verwandtschaft zum Schwefel folgen. Das Zink wird nicht beeinflusst in seinem Verhalten gegen Schwefelammonium, wohl aber wird die Fällung des Chrom, Aluminium und Uran verhindert.

Man sollte glauben, dass die Verschiedenheit in dem Verhalten dieser pyrophosphorsauren Verbindungen gegen Schwefelammonium, gut sich zu Trennungen in der quantitativen Analyse benutzen lassen werde. Dem ist aber nicht so, und schon die ersten dies bezüglichen Versuche liessen mich davon abstehen. Bei den Metallen, bei welchen eine solche Trennung wünschenswerth erschiene, ist die Ausfällung nicht vollständig genug, während bei denjenigen, wobei das stattfände, weit bessere Trennungsmethoden bereits vorhanden sind.

B. Monatsbericht.

Um Eisenvitriol vor Oxydation zu schützen steckt A. Gawalovski in das Krystallmehl (wovon ein mit Alkohol präcipitirtes Präparat vorliegt) oder zwischen die Krystalle des Salzes eine dickwandige, mit alkalischer Pyrogallussäurelösung und Glaswolle halbgefüllte Eprouvette derart ein, dass die Mündung genügend über die Salzmasse hervorragt. Bei gutem Stöpselverschluss hält sich ein derartig geschützter Eisenvitriol 2—3 Jahre lang unverändert. *(Zeitschr. f. anal. Chemie XXII, 1.)* *G. H.*

Chloralhydrat als Abführmittel. — Als ein leicht anwendbares, durchaus sicheres Abführmittel von drastischer Wirkung empfiehlt Dr. Bonatti das Chloralhydrat in Verbindung mit Senna. Verfasser reicht eine Mixtur aus: Infusi Sennae (e 6,0 bis 12,0) 300,0, Chlorali hydrati 1,5 bis 3,0 und Syrupi 30,0 und hat damit gute Wirkungen erzielt, wo Jalappe und Crotonöl im Stich liessen. *(Durch Pharm. Centralh. No. 52.)* *G. H.*

Eine neue Harnprobe. — Prof. Ehrlich in Berlin berichtet (Zeitschr. f. clin. Med.) über eine neue Harnprobe, welche für diagnostische Zwecke ganz Bedeutendes leisten soll. Das Reagens ist Sulfanilsäure (Paramidobenzolsulfosäure, $C^6H^4 . NH^2 . SO^2 . OH$) und man stellt sich die Lösung desselben für den gedachten Zweck folgendermaassen her: 500 C. C. Wasser versetzt man mit 30 bis 50 C. C. Salpetersäure und soviel Sulfanilsäure, dass dieselbe nicht ganz gelöst wird, sondern noch ein Ueberschuss am Boden bleibt. Ferner löst man einige Körnchen Natriumnitrit in Wasser und giebt diese Lösung allmählich und unter Umschütteln zu der erstbeschriebenen hinzu.

Mischt man dieses Reagens zu gleichen Theilen mit normalem Urin, so entsteht entweder keine Veränderung, oder die Flüssigkeit färbt sich gelb; setzt man derselben Kalilauge oder Ammoniak zu, so wird die Farbe gelb oder orange, jedoch ist die Färbung nie stark genug, um dem beim Schütteln entstehenden Schaum eine eigene Farbe zu geben. Pathologische Urine dagegen zeigen, je nach der Natur der zu Grunde liegenden Krankheit, verschiedene Farbenreactionen. Insbesondere entsteht bei einer grossen Anzahl von Krankheiten, welche mit fieberhaften Processen verbunden sind, in dem mit dem Reagens versetzten Urin nach dem Hinzufügen von Ammoniak eine intensive Carmin- oder Scharlachfarbe, deren Nüance namentlich am Schaum beurtheilt werden kann. Lässt man einen solchen Urin 12 Stunden stehen, so beobachtet man, dass die obersten Schichten des entstehenden Niederschlages sich durch eine intensive Dunkelfärbung auszeichnen.

Der Entdecker dieser ausserordentlichen Reaction glaubt bereits aus dem Eintreten oder Ausbleiben derselben eine Anzahl Schlüsse ziehen zu dürfen, welche sich besonders auf Typhus abdominalis und Lungenschwindsucht erstrecken. *(Durch Pharm. Centralh. No. 51.)*

G. H.

Carbolisirtes Jodoform. — Nach Dr. Scherk ist ein geringer Zusatz von Acidum carbolicum ein vortreffliches Geruchscorrigens für Jodoform. Verreibt man 10 g. Jodoform mit 0,05 g. Acid. carbolic. und setzt ausserdem noch 1 oder 2 Tropfen Pfefferminzöl hinzu, so ist der unangenehme Jodoformgeruch vollständig verdeckt, auch entwickelt sich derselbe, selbst in der Wärme, nicht wieder. Ein nicht so günstiges Resultat wird erzielt, wenn man versucht, Jodoform-Vaseline durch Zusatz von Carbolsäure zu desodoriren, indess wirkt auch hier die Carbolsäure angenehmer auf die Geruchsnerven, wie Perubalsam, Cumarin, Fenchelöl oder Pfefferminzöl allein. Wie viel Carbolsäure dem Jodoformpulver zugefügt werden darf, ohne den Wundverlauf zu stören, muss durch Versuche noch festgestellt werden. *(Durch Med. Centr.-Zeit. No. 96.)*

G. H.

Verfälschung von Crocus. — Dr. Biel in Petersburg berichtet über einen neuen Fall von Verfälschung des Crocus mit Flor. Calendulae (vergl. Septemberheft des Archivs vom vorigen Jahre) folgendermaassen.

In neuester Zeit wird als Alicante-Saffran in 7 verschiedenen Sorten eine Waare offerirt, bezeichnet mit No. 0 bis 6, von denen No. 0 ca. 30 Proc. und No. 6 ca. 4 bis 5 Proc. echten Saffran enthält, wobei nur die letzte Sorte durch schwächeren Geruch vielleicht Verdacht erregen kann. Dagegen lässt sich durch Uebergiessen mit Wasser kaum etwas Absonderliches entdecken.' Die Flüssigkeit bleibt klar, färbt sich intensiv und wenn man sie colorimetrisch mit einer gleichstarken wässrigen Lösung von echtem Saffran vergleicht, findet man, dass weder die Nüance der Farbe noch die Färbekraft in irgend welcher Weise von der letzteren abweicht. Der Aschengehalt ist ebenfalls normal, denn er beträgt nur 9 Proc. gegen 8 Proc. beim echten Saffran.

Die als Verfälschung dienenden Fasern sind durch das Tastgefühl und der Farbe nach von echtem Saffran nicht zu unterscheiden, auch die Gestalt ist sehr natürlich. Nur fällt es auf, dass sie oben und unten gleich dick sind und niemals zu dreien zusammenhängen, während echte Narben nach unten zu schmäler werden, in einen dünnen gelben Faden auslaufen und meistens zu dreien zusammenhängen. Der gelbe Faden fehlt diesem Kunstproduct vollkommen. In Alkohol, Salmiakgeist oder verdünnter Salpetersäure quellen die Fasern auf, verlieren ihre Farbe in etwas stärkerem Maasse als die untergemischten echten Narben und nach einiger Zeit sieht man deutlich, womit man es zu thun hat. Es sind gefärbte, durch Reiben in noch feuchtem Zustande der Länge nach aufgerollte, mit einer in Wasser unlöslichen Substanz imprägnirte Flores Calendulae, welchen einige ungefärbte, aber eben so behandelte und imprägnirte Calendelblüthen und einige echte Crocusnarben beigemischt sind. Letztere dienen offenbar nur dazu, dem Producte den charakteristischen Geruch zu verleihen und der mehr oder minder starke Geruch ist es auch eigentlich allein, der die verschiedenen Nummern der Waare unterscheidet.

Indem ich mich bemühte, ein leichtes Verfahren ausfindig zu machen, welches auch dem Ungeübten die Frage beantwortet, ob er echten oder auf erwähnte Weise gefälschten Saffran vor sich hat, entdeckte ich, dass Petroleumäther, über die verdächtige Waare gegossen, in wenigen Minuten sich intensiv citronengelb färbt, während echte Saffrannarben denselben völlig ungefärbt lassen.

Weitere Untersuchungen führten mich zu dem Resultat, dass die betreffenden Calendelblüthen mit dinitrocresolsaurem Natron gefärbt und dann mit Oel imprägnirt waren. Dieser Farbstoff besitzt genau dieselbe Nüance, als der Saffranfarbstoff, tingirt äusserst intensiv, ist unschädlich, billig und wird schon seit längerer Zeit in der

Schnapsfabrikation zum Färben von Liqueuren benutzt. *(Pharm. Z. f. Russl. 1882. No. 44.)* G. H.

Ueber den Chlorgehalt des Sauerstoffgases. — Es ist schon wiederholt beobachtet worden, dass das aus chlorsaurem Kali bereitete Sauerstoffgas Chlor enthielt, aber eine Erklärung der Ursache der Verunreinigung durch Chlor (die Pettenkofer und Veit so bedeutend fanden, dass sie das Chlor quantitativ bestimmen konnten) ist bisher nicht versucht worden.

A. Wagner hat eine Reihe hierauf bezüglicher Versuche angestellt und gefunden, dass bei Verwendung von käuflichem chlorsauren Kali unter allen Umständen ein chlorhaltiges Sauerstoffgas erhalten wird, aus chemisch reinen Salz jedoch nur dann, wenn jede Einwirkung von organischen Substanzen oder von Kohlensäure ausgeschlossen ist. Trat Chlor im Sauerstoff auf, so reagirte der Schmelzungsrückstand stets alkalisch. Die Ursache des Auftretens von Chlor wird somit zu suchen sein theils in einer Verunreinigung des chlorsauren Kali mit chlorsaurem Kalk, welcher letztere in höherer Temperatur geringe Mengen von Chlor abgiebt mit Zurücklassung von alkalisch reagirendem Chlorcalcium, theils in einem Gehalt an organischer Substanz, welche im chlorsauren Kali selten ganz fehlt, im Braunstein aber immer in ziemlicher Menge vorhanden ist. *(Zeitschr. f. anal. Chemie XXI, 4.)* G. H.

Nachweis organischer Säuren im Phenol. — Während die Mineralsäuren den wässrigen Auszug von Brasilienholz auf Zusatz des ersten Tropfens entfärben, bei reichlicherem Zusatze aber die rothe Färbung ganz prägnant wieder hervortreten lassen, verhalten sich die organischen Säuren in sofern verschieden, als ein Ueberschuss der Säure die Farbe nicht wieder hervortreten macht, sondern noch mehr entfärbt. Hiervon macht, wie W. Bachmeyer gefunden hat, nur das Phenol eine Ausnahme, indem dasselbe die Farbe nur sehr wenig verändert und es kann sonach diese Reaction dazu benutzt werden, um eine Verunreinigung des Phenols durch andere organische Säuren, wie Essigsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Bernsteinsäure, Salicylsäure, Gerbsäure, nachzuweisen. *Zeitschr. f. anal. Chemie XXI, 4.)* G. H.

Nachweis von Soda in Milch. — Nachdem das Reichsgesundheitsamt ausgesprochen, dass ein Zusatz von Soda zur Milch als Verfälschung zu betrachten sei, hat die Frage des schnellen und sicheren Nachweises einer solchen Verfälschung an Bedeutung gewonnen. Sehr sicher ist das Soxhlet-Scheibe'sche Verfahren, welches darauf beruht, dass reine Milchasche nicht mehr als 2 %, das kohlensaure Natrium dagegen 41,2 % Kohlensäure enthält; es ist aber kein schnelles Verfahren, weil es das Einäschern der Milch

und die quantitative Bestimmung des Kohlensäuregehaltes der Milchasche zur Voraussetzung hat.

Wenn eine Milch vorliegt, die alkalisch reagirt und deren Gehalt an Soda nicht unter 0,3 g. per Liter beträgt, gelangt man nach der von W. Bachmeyer angegebenen, einfachen und ohne complicirte Apparate ausführbaren Methode zu sehr guten Resultaten. Die zu untersuchende Milch wird abgerahmt und in drei Proben zu je 15 ccm. in flachen Porzellanschalen ausgebreitet, worauf man zur ersten Probe 3, zur zweiten 5 und zur dritten 10 C.C. einer mässig starken (? d. Ref.) Tanninlösung giebt und nun die Proben ruhig 8—12 Stunden an einem kühlen Orte stehen lässt. Es ist darauf zu achten, dass die Proben auch nach dem Tanninzusatz noch schwach alkalisch reagiren müssen, andernfalls muss einer neuen Probe weniger Tanninlösung zugefügt werden. Nach 12stündigem Stehen zeigen die Proben von Milch, wenn solche nicht unter 0,3 g. per Liter Soda enthält, eine tief schmutzig blaugrüne Farbe, während reine Milch nur ein fahles Grau zeigt. Ganz untrüglich wird der Nachweis dadurch, dass die schmutzig grüne Farbe, wenn die Probe mit einigen Tropfen verdünnter Essigsäure oder Salzsäure angesäuert wird, vorübergehend in Roth sich umwandelt.

Es sind, wie man sieht, durch diese Methode mindestens noch 0,3 g. wasserfreier Soda per Liter sicher nachzuweisen; bei sauer reagirender Milch jedoch muss die Soxhlet-Scheibe'sche Methode angewendet werden. *(Zeitschr. f. anal. Chemie XXI, 4.)* *G. H.*

Nachweis von Benzoësäure und Borsäure in der Milch. In neuerer Zeit wurden der Milch oder den Milchpräparaten behufs besserer Conservirung derselben neben anderen bekannten Mitteln auch kleine Mengen von Benzoësäure und Borsäure zugesetzt; der Nachweis der Benzoësäure gelingt nach E. Meissl am besten auf folgende Weise:

250—500 ccm. Milch werden mit einigen Tropfen Kalk- oder Barytwasser alkalisch gemacht, auf etwa ein Viertel eingedampft, mit Gyps- oder Bimsteinpulver oder Sand zu einem Brei angerührt und auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Von condensirter Milch versetzt man 100—150 g. direct mit Gyps und einigen Tropfen Barytwasser. Die trockne Masse wird dann fein gepulvert, mit verdünnter Schwefelsäure befeuchtet und 3—4mal mit dem doppelten Volum 50procentigen Weingeist kalt ausgeschüttelt, wobei die Benzoësäure, nicht aber das Fett, oder doch nur eine sehr geringe Spur davon, in Lösung geht. Die sauer reagirenden alkoholischen Flüssigkeiten, welche ausser der Benzoësäure noch Milchzucker und anorganische Salze enthalten, werden, um letztere zu entfernen, mit Barytwasser neutralisirt und auf ein kleines Volumen eingedampft; der Rückstand wird abermals mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und endlich mit Aether ausgeschüttelt, der beim Verdunsten

die Benzoësäure, höchstens noch mit Spuren von Fett oder Aschenbestandtheilen verunreinigt, zurücklässt. Soll die Benzoësäure quantitativ bestimmt werden, so trocknet man den Rückstand im Exsiccator, wägt, sublimirt auf dem Wasserbade die Hauptmenge der Benzoësäure, (welche man zu den qualitativen Reactionen benutzen kann) zwischen zwei Uhrgläsern, verflüchtigt nach Abnahme des Deckglases durch stärkere Erwärmung alle übrige Benzoësäure und wägt nun den Rückstand abermals.

Die Borsäure betreffend, so entzieht sich dieselbe, sofern sie nicht in solcher Menge vorhanden ist, dass dadurch der Aschengehalt erheblich vermehrt wird, der quantitativen Bestimmung. Zum qualitativen Nachweise lässt sich die bekannte Flammenreaction nicht benutzen, weil eine Grünfärbung der Flamme auch von der Asche und Kohle vollkommen borsäurefreier Milch durch die darin normal vorhandenen Chloride und Phosphate hervorgerufen wird und sonach Täuschungen zu befürchten wären. Man verfährt vielmehr so, dass man circa 100 ccm. Milch mit Kalkmilch alkalisch macht, eindampft, verascht, die Asche in möglichst wenig concentrirter Salzsäure löst, von der Kohle abfiltrirt und das Filtrat zur Trockne verdampft, um alle überschüssige Salzsäure zu verjagen. Hierauf befeuchtet man mit sehr verdünnter Salzsäure, durchtränkt den Krystallbrei mit Curcumatinctur und trocknet auf dem Wasserbade ein. Bei Gegenwart von Borsäure erscheint der trockne Rückstand deutlich zinnober- bis kirschroth; die Reaction ist so empfindlich, dass sich 1 bis $^1/_2$ Milligramm Borsäure in der Asche sicher nachweisen lassen. Concentrirte Salzsäure giebt mit Curcumatinctur zwar auch eine kirschrothe Färbung, die aber auf Wasserzusatz sofort verschwindet und beim Eintrocknen in Braun übergeht, während dagegen die Borsäurefärbung erst beim Trocknen hervortritt, nachher nur durch viel oder heisses Wasser aufgehoben wird, sehr hartnäckig an den Gefässen haftet, aber durch Alkohol leicht zu entfernen ist. *(Zeitschr. f. anal. Chemie XXI, 4.)* *G. H.*

Zur Zerstörung von Leichentheilen behufs Ausführung der Untersuchung auf anorganische Gifte empfiehlt P. Jeserich an Stelle von Kaliumchlorat und Salzsäure, wodurch eine Menge Alkalien in die Lösung gebracht werden, die Chlorsäure zu verwenden. Die gut zerkleinerten organischen Massen werden mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt, worauf unter vorsichtigem Erwärmen auf dem Wasserbade in kleinen Portionen nach und nach Chlorsäure hinzugefügt wird; die Masse nimmt einen aufgetriebenen, schwammartigen Charakter an und nun giebt man kleine Dosen von Salzsäure hinzu. Die Salzsäure entwickelt aus der Chlorsäure reichliche Mengen von Chlor und dieses im Statu nascendi entwickelte Chlor übt eine überaus energische zerstörende Wirkung aus. In kürzester Zeit ist die ganze Masse ein gleichmässiger dünner Brei und nach 2 bis

3 Stunden hat sich derselbe in zwei Theile geschieden, in eine obenauf schwimmende in der Kälte erstarrende Fettschicht und eine darunter befindliche schwach gelblich gefärbte klare Flüssigkeit, die die in Lösung gebrachten Metalle enthält und in bekannter Weise weiter zu untersuchen ist.

Bei der beschriebenen Operation ist sorgfältig darauf zu achten, dass beim Hinzufügen von Salzsäure die Chlorsäure stets im Ueberschuss vorhanden ist, damit etwa sich bildende niedere Oxydationsstufen nicht entweichen können (Arsenchlorür), und dass die Concentration nicht zu weit gehe, weil sich sonst die energische Einwirkung der Chlorsäure auf die organischen Körper zu kleinen Explosionen steigern kann.

Die Chlorsäure wird fabrikmässig dargestellt, man kann sie sich auch leicht selbst bereiten durch Ausfällen einer Lösung von Kaliumchlorat mit Kieselfluorwasserstoffsäure und Concentriren der vom Kieselfluorkalium abfiltrirten Chlorsäure im Vacuum. *(Repert. der anal. Chemie. 1882. No. 24.)* *G. H.*

Die Ursache der sauren Reaction mancher Papiersorten, die Feichtinger in einem Gehalt des Papiers an freier Schwefelsäure glaubte nachgewiesen zu haben (vergl. Octoberheft des Archivs vom vor. Jahre), ist nach einer Mittheilung von Haerlin in der Anwendung von schwefelsaurer Thonerde zur Fixirung des Harzleims zu suchen. Fast alle geleimten Maschinenpapiere sind mit Harzleimung versehen; hartes Fabrikationswasser erfordert grossen Ueberschuss an schwefelsaurer Thonerde und darum röthen die Papiere einer Fabrik mit hartem Wasser Lackmus stärker, während die mit weichem, reineren Wasser hergestellten Papiere wenig oder gar nicht sauer reagiren. Auf die Haltbarkeit des Papiers und der Tinte hat diese, von der schwefelsauren Thonerde herrührende, saure Reaction nach den bisherigen Erfahrungen keinen Einfluss. *(Dingler's Journal. Band 246. Heft 4.)* *G. H.*

Auf zwei neue Färbemittel für Rothweine macht C. Amthor aufmerksam. „Rouge végètal ist die Natriumverbindung einer gepaarten Schwefelsäure, ist leicht löslich in Wasser, eine rothe Flüssigkeit gebend, unlöslich in Aether, wenig löslich in Amylalkohol; die alkalische ammoniakalische Lösung giebt nichts an Aether oder Amylalkohol ab, aber die mit Schwefelsäure stark angesäuerte Lösung giebt an Amylalkohol allen Färbstoff ab.“ Amthor bemerkt hierzu, dass der Amylalkohollösung beim Schütteln mit Ammoniakflüssigkeit und gelindem Erwärmen der Farbstoff vollkommen entzogen wird, resp. in das Ammoniak übergeht, und dass ein Zusatz von Essigsäure die Flüssigkeit fast gänzlich entfärbt, wodurch sich der genannte Farbstoff vom Fuchsin, mit dem er in der Amylalkohollösung verwechselt werden könnte, hinreichend unterscheidet.

Das zweite Färbemittel, die „Teinte bordelaise“ ist eine ziemlich unschuldige Flüssigkeit: es ist weiter nichts, als vergohrener und eingedickter Heidelbeersaft mit einem Zusatz von etwa 1 Procent Alkohol. *(Repert. f. anal. Chem. 1882. No. 24.)* *G. H.*

Bromkalium des Handels. — Reines Bromkalium krystallisirt im monometrischen oder regulären System, manche Krystalle bilden fast vollständige farblose Würfel, aber die Handelswaare ist von Carbonatspuren weiss gefärbt. Sie ähneln sehr den Krystallen des Jodkaliums, sind jedoch ganz geruchlos. Der Geschmack ist stechend und salzig, aber angenehmer als der des Jodkaliums. Bromkalium ist in Wasser leicht, in Alkohol wenig löslich und erfordert von letzterem gegen 200 Theile zur Lösung.

Das Bromkalium des Handels ist stets mit Chlorid verunreinigt, da es unmöglich ist, das Brom, aus welchem es bereitet wird, ganz von Chlor zu befreien, ohne den Preis beträchtlich zu erhöhen. Deshalb sind in dem Handelssalze etwa 2 % Chlorid für gewöhnlich zuzulassen.

Julius Way untersuchte zehn von verschiedenen Plätzen stammende Proben Bromkalium, um durch sorgfältige Analyse die Verunreinigungen zu bestimmen. Die mit Lackmus geprüften wässerigen Lösungen zeigten in allen Fällen eine alkalische Reaction. Alle Proben enthielten Chlorid, sechs eine kleine Menge Sulphat und eine Carbonat von Kali. Keine zeigte metallische Verunreinigungen.

Die Chloridmenge wurde in jedem Specimen volumetrisch bestimmt durch eine decinormale Silbernitratlösung, chromsaures Kali diente als Indicator. Der Procentgehalt an Chlorid wurde in folgender Weise bestimmt:

Eine abgewogene Salzmenge wurde in destillirtem Wasser gelöst, mittelst einer Bürette die Silbernitratlösung allmählich zugesetzt, bis das Salz vollständig gefällt war, und die verbrauchte Silbermenge notirt. Aus ihr wurde der Procentgehalt an Chlorid berechnet. Z. B. 1 g. Bromid wurde angewandt. Ist dies vollständig rein, so erfordert es zu vollständiger Fällung 84,03 C.C. Silbernitratlösung. 1 g. völlig reines Chlorkalium würde zu vollständiger Fällung 134,22 C. C. Silbernitratlösung erfordern. Die Volumdifferenz zwischen der für diese beiden Salze erforderlichen Silberlösung ist demnach 134,22 — 84,03 = 50,19 und da 50,19 : 100 = 0.5019 ist, so folgt, dass durch jede 0,5019 C. C. Silberlösung mehr, als für reines Bromid erforderlich, 1 % Chlorid angezeigt wird. Das Carbonat enthaltende Specimen wurde vorher durch Salpetersäure neutralisirt.

Die Menge des Chlorkaliums in den 10 Proben war: 1,10; 1.39; 1,55; 1.97; 2.24; 2,25; 3,44; 4,88; 5,98 und 6,92 %, im Durchschnitt also 3,17 %. *(American Journal of Pharmacy. Vol. LIV. Ser. 4. Vol. XII. pag. 483 seq.)* *R.*

Brod mit Meerwasser. — Schon häufig ist der innerliche Gebrauch des Seewassers gegen verschiedene, auf ungenügender Ernährung beruhende Krankheiten empfohlen, hiervon aber wegen der mannigfachen mit dem direkten Genusse verknüpften Unannehmlichkeiten immer wieder abgesehen worden. Sena schlägt jetzt in der Cronica medica di Valenza den Umweg vor, dass Seewasser zur Bereitung des Brodteiges und das hieraus gebackene Brod statt des Meerwassers selbst zu verwenden. Solches Brod ist nicht nur schmackhaft, sondern bleibt auch Dank den darin enthaltenen Chloriden und Jodverbindungen lange frisch. In dem dortigen Krankenhause haben vergleichende Beobachtungen unzweifelhaft die günstige Wirkung dieses Brodes erwiesen, wenn eine solche auch erst nach lange fortgesetztem Gebrauch und langsam zur Geltung kommt. Das Meerwasser bleibt vor seiner Verwendung etwa einen halben Tag ruhig stehen, damit sich suspendirte Theile absetzen, muss jedoch dann innerhalb dreier Tage verbraucht werden, da es sonst ungeeignet wird. Nach der Versicherung Sena's leistet dieses Brod prophylaktisch und curativ dasselbe, was Seewasser, besonders gegen Scropheln und verdient daher in Küstenstrichen ausgedehnte Verwendung. *(L'Orosi. Anno 5. No. 11.)* Dr. *G. V.*

Cotoïn. — Von einer längeren Studie, welche Pietro Albertoni über das in Italien noch wenig gekannte Cotoïn veröffentlicht, dürfte der botanisch-pharmacognostische und chemische Inhalt den deutschen Apothekern um so mehr schon bekannt sein, als derselbe wesentlich in einer Wiedergabe der von Wittstein, Jobst und Hesse veröffentlichten Arbeiten besteht, weniger dagegen die physiologischen und therapeutischen Effekte der Cotorinde und ihres Alkaloïds, des Cotoïns. Das letztere, mehrmals im Tage in Dosen von 1—2 Decigrammen eingeführt, vermehrt in bescheidenem Maasse den Appetit. Vom Magensafte wird es nicht gelöst, sondern gelangt erst unter dem Einflusse der Galle und Darmsecrete in resorptionsfähigen Zustand, um dann später im Harne reichlich aufzutreten. Sein Nachweis in letzterem, durch Ausschüttelung des eingeengten Harns mit Aether und Prüfung des Verdunstungsrückstandes zu bewerkstelligen, gelingt um so leichter, als das Cotoïn drei sehr charakteristische Reactionen besitzt: Gelbfärbung durch Alkalien, Blutrothfärbung durch Salpetersäure und Braungelbfärbung durch Schwefelsäure. Unter den physiologischen Bestandtheilen des Harns befinden sich bekanntlich Spuren von Indican und Phenol. Unter dem Einfluss des Cotoïngebrauches nehmen jene ab und Phenol verschwindet gänzlich, ohne dass sich sonst ein ausgesprochen beschränkender Einfluss des Cotoïns auf Fäulnissprocesse innerhalb oder ausserhalb des Organismus, oder eine der Bacterienentwicklung kräftig entgegentretende Wirkung desselben constatiren liesse. Albertoni hält auf Grund seiner eigenen Erfahrungen das Cotoïn für indicirt bei nervöser mit paralytischen

Erscheinungen gepaarter Diarrhoe, bei chronischem Darmcatarrh, bei Diarrhoe während des Verlaufes von Erschöpfungskrankheiten und in erster Linie bei Diarrhoe von Phthisikern, sowie bei derjenigen von Säuglingen und während der Dentitionsperiode. *(Annali di Chim. appl. alla Farm. ed. Med. Novbr. 1882.)* Dr. *G. V.*

Reaction der Weinasche. — Auch in Italien ist die Weinuntersuchung das Schmerzenskind der forensischen Chemie. In einem derartigen Falle war die Gegenwart von freier Schwefelsäure in einem untersuchten Weine von einem Sachverständigen absolut von der Hand gewiesen worden auf Grund der Thatsache, dass die Asche dieses Weines alkalisch reagirte. Chiappe macht mit Recht auf die Unzulässigkeit eines derartigen Schlusses aufmerksam, und zwar ist der letztere aus zwei Gründen nicht stichhaltig. Einmal wird die Weinasche schon dann ihre alkalische Reaction nicht ganz verlieren, wenn dem Wein eben weniger freie Schwefelsäure zugesetzt wurde, als zur Umsetzung aller organisch sauren Salze in Sulfate erforderlich ist. Allein auch diese letzteren selbst können zur Veranlassung einer alkalischen Reaction des eingeäscherten Extractes werden, insofern sie beim Glühen durch die Wirkung der aus den organischen Weinbestandtheilen abgeschiedenen Kohle zu Schwefelalkalimetallen reducirt werden, welchen ja auch eine alkalische Reaction eigen ist. *(L'Orosi. Anno 5. No. 12.)* Dr. *G. V.*

Für Chlorodyne giebt Dr. John H. Gilman folgende Vorschrift, in der die Substanzen in einem solchen Verhältniss gewählt sind, dass sie eine vollständige Lösung geben und das Präparat mit dem zehnfachen Wasser gemischt werden kann, ohne dass sich etwas ausscheidet.

Chloroform	fl. Oz.	2
Aether	- -	$^1/_2$
Spiritus	- -	8
Ol. Menth. pip. . . .	min.	24
Tinct. Capsici annui . .	fl. dr.	6
Tinct. Cardamom. comp.	fl. Oz.	2
Extract Liquir. fluid. .	- -	2
Acid. hydrocyan. dil. . .	- -	1
Glycerini	- -	16
Morph. sulfur.	granis	40.

Die Substanzen werden in der angeführten Reihenfolge gemischt und bis zur Lösung geschüttelt. Die Dosis beträgt 10—30 Tropfen. *(New Remed. Septbr. 1882. The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 642. pag. 310.)* *M.*

Die Anwendung der Oxalsäure zum Nachweis arsensaurer Salze in Alkalisalzen, 1874 von Patrouillard empfohlen,

gründet sich auf die Reduction des arsensauren Salzes zu arsenigsaurem durch einige Minuten langes Kochen mit Oxalsäure oder oxalsaurem Ammon; nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure entsteht durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammon bei Gegenwart von 1—2 % arsensaurem Salz allmählich, bei 5—10 % sofort ein Niederschlag von Arsentrisulfid.

Bei neueren von Patrouillard angestellten Versuchen wurde die eine Hälfte einer Lösung von 5 g. Arsensäure in 100 g. Wasser mit 0,5 g. Oxalsäure einige Minuten gekocht, die andere Hälfte ebenso behandelt nach genauem Neutralisiren mit Natronhydrat; nach Zusatz von je einigen Tropfen Schwefelsäure wird durch Schwefelammon in der sauren Flüssigkeit nur Schwefel, in der neutralen dagegen Arsentrisulfid gefällt. Ebenso ist in einer Lösung von neutralem arsensaurem Natron und oxalsaurem Ammon nach dem Ansäuern nur dann Arsentrisulfid fällbar, wenn vor dem Ansäuern einige Minuten gekocht wurde; andernfalls fällt nur Schwefel.

Aus seinen Versuchen, wie aus denen von Naylor und Braithwaite folgert Patrouillard, dass freie Arsensäure durch Oxalsäure nicht reducirt wird, dass aber die Reduction in arsensauren Salzen durch Oxalsäure eintritt und zwar um so vollständiger, je neutraler die Lösung ist. *(The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 645. pag. 362.)* *M.*

Aralia spinosa. — J. K. Lilly theilt in Amer. Journ. Pharm. die Ergebnisse seiner Versuche mit, aus der Rinde der Aralia spinosa die Körper zu isoliren, die den aromatischen Geruch und den bittern, scharfen Geschmack bedingen. Den campherähnlichen Geruch verdankt die Rinde einem gelblichgrünen, sauer reagirenden, ätherischen Oel, das in sehr geringer Menge vorhanden ist. Den bitter schmeckenden Bestandtheil erhält man concentrirt in einer amorphen, extractähnlichen, in Alkohol, Aether und Wasser löslichen Masse; zu dem Zwecke wird das weingeistige Extract mit Wasser behandelt, die von dem ausgeschiedenen Harz abfiltrirte Flüssigkeit zur Extractconsistenz eingedampft und der Rückstand wiederholt mit Aether behandelt; beim freiwilligen Verdunsten des Aethers erhält man eine gelbe Masse, aus deren wässeriger Lösung sich Krystalle abscheiden, während die Lauge die erwähnte bitterschmeckende Substanz liefert. Die Krystalle schmecken anfangs salzig, dann leicht adstringirend, sind löslich in Alkohol und Aether, weniger in Wasser und verflüchtigen sich beim Erhitzen. Das scharfe Princip ist ein harzartiger Körper, der als graues Pulver aus dem durch Wasser aus dem weingeistigen Auszuge gefällten Harze durch Aether ausgezogen wird. Ausser diesen Körpern lässt sich eine seifenartige Substanz abscheiden, die beim Kochen der Rinde mit Wasser einen starken und bleibenden Schaum verursacht und als ein beinahe weisses, geruchloses, schwach scharf schmeckendes, in Wasser und verdünntem

Weingeist lösliches Pulver erhalten werden kann durch Ausziehen der Rinde mit kochendem Weingeist, aus dem es nach dem Erkalten sich ausscheidet. Dieser Körper ist ein Glycosid, für den Lilly den Namen Araliin vorschlägt, während das von Holden beschriebene Araliin eine gelbliche, beim Schütteln mit Wasser stark schäumende Substanz ist, demnach ein nicht ganz reines Präparat.

Das von Elkin 1880 angekündete Alkaloïd der Aralia konnte von Lilly nicht nachgewiesen werden, auch keine Gerbsäure, dagegen fanden sich Zucker, Stärke und Pektin. *(The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 642. p. 305.)* *M.*

Coffeïngehalt der Pasta Guarana. — J. H. Feemster in Cincinnati hat sowohl die Samen der Paullinia sorbilis, als die daraus bereitete Pasta auf Coffeïngehalt untersucht und dabei in den Samen 5,08 Proc. Coffeïn gefunden, während in mehreren Guaranasorten aus verschiedenen Quellen derselbe zwischen 3,9 und 5,0 Proc. differirt und durchschnittlich 4,32 Proc. beträgt. Als rascheste und exacte Bestimmungsmethode wird die von Professor Wayne zur Extraction des Coffeïns aus Theeblättern befolgte empfohlen, wonach die gepulverte Guarana mit Bleiglätte und Wasser ausgekocht wird; eine kleine Modification empfiehlt Feemster durch den Zusatz einiger Tropfen Bleiessig zu der kochenden Mischung, sobald die Flüssigkeit sich zu entfärben beginnt, was das Absetzen der unlöslichen Theile beschleunigt und sämmtlichen Farbstoff aus der Lösung niederschlägt. Man erhält das Coffeïn in so reinen Krystallen, dass es unnöthig ist, sie umzukrystallisiren. Die Guarana muss mit der Bleiglätte und dem Wasser mehrere Stunden gekocht werden, wogegen bei derselben Behandlung der Samen der Process in längstens einer Stunde beendet ist. Es mag dies seine Erklärung in fremden Zusätzen finden, die den Samen zur Herstellung der Pasta gemacht werden.

In derselben Arbeit verbreitet sich Feemster über die geeignetste Bereitungsart eines Fluidextractes aus der Guarana und findet nach verschiedenen Versuchen eine Mischung aus 6 Vol. Weingeist, 4 Vol. Glycerin und 2 Vol. Wasser als das beste Medium, möglichst alles Coffeïn aus der Rohdroge zu extrahiren. *(The Pharm. Journ. and Transact. Third. Ser. No. 645. p. 363.)* *M.*

Das giftige Princip der Andromeda japonica Thunberg, jener in China und Japan einheimischen, seit Alters als giftig bekannten Ericacee, die in China Asebu oder Basuiboku genannt wird, bildete den Gegenstand eingehender Untersuchungen Professor Eykmann's, in denen die Pflanze in historischer, pharmacognostischer und chemischer Hinsicht betrachtet wird mit besonderer Rücksicht auf das aus den Blättern gewonnene Asebotoxin, dessen Darstellung, Reactionen und physiologische Wirkung.

Die bitter und adstringirend schmeckenden Blätter haben eine betäubende, selbst tödtliche Wirkung auf Pferde und Kühe, werden als Abkochung gegen Insekten, Würmer und Kopfläuse, bei Geschwüren und Krätze gebraucht, aus welch verschiedenen Verwendungsarten die Menge der in ihrer Heimath für die Pflanze gebräuchlichen Benennungen sich ableiten.

Das wirksame Princip erhielt Eykmann durch Ausschütteln des syrupdicken wässrigen Extrakts mit Chloroform, Behandeln des nach dem Verjagen des Chloroforms verbleibenden Rückstandes mit Petroleumäther, Lösen in Aetherweingeist, Ausschütteln mit Wasser und Eintrocknen des wässrigen Auszuges; man erhält so einen amorphen, farblosen Körper, ein Glykosid, für das Eykmann den Namen Asebotoxin gewählt, von der Zusammensetzung 60,48 Proc. C, 7,405 Proc. H und 32,115 Proc. O.

Die tödtliche Dosis beträgt für Kaninchen auf je 1 Kilog. Körperwicht 3 mg. Asebotoxin in subcutaner Injektion; die Erscheinungen sind ähnlich denen von Cyanvergiftung.

Von den Reaktionen ist in toxikologischer Hinsicht besonders die mit Salzsäure wichtig; wird nämlich eine weingeistige Lösung von Asebotoxin mit concentrirter Salzsäure übergossen, so entsteht allmählich ein deutlicher Geruch nach Spiraea ulmaria und eine prächtige Blaufärbung, die beim Erwärmen im Wasserbade in Violettroth übergeht. Schwefelsäure löst den Körper mit rother Farbe, die unter Abscheidung einer bläulich grauen Substanz nach und nach in rosa sich verändert. Auch beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure tritt der Spiraeengeruch auf unter rosa Färbung und Abscheidung einer braunen, harzartigen Substanz. (*New Remedies. Vol. XI. No. X. pag. 290.*) *M.*

Ueber die beste Anwendungsform der Kürbissamen als bandwurmtreibendes Mittel gehen die bestehenden Ansichten auseinander und speciell ist man nicht einig in der Beantwortung der Frage, welchem Stoffe die tänifugale Wirkung zuzuschreiben sei. Fettes Oel, Stärke, Cellulose, Pektin und Proteïnkörper bilden die Hauptbestandtheile der Samen, daneben Zucker, Harz, etwas Fettsäure; ein Glycosid existirt nach neueren Forschungen in den Samen ebensowenig als ein Alkaloïd. Auch über den speciellen Sitz des wirksamen Stoffes differiren die Ansichten, indem Hérard denselben im Kern, Lelièvre im Keimling gefunden haben will, Heikel dagegen das Menisperm als das wirksamste erkannt und ausschliesslich angewandt hat und zwar in Form des aus dem Menisperm ausgezogenen Harzes in einer Dose von 0,75 g. in 6 Pillen vertheilt; Perisperm, Samenhülle und Schale haben keinen Erfolg, dagegen treibt die den Embryo umgebende Membran, in einer Menge von 30 g. gegeben, den Parasit aus.

Wie Heikel so erkennt auch L. Wolff das Harz als das wirksame Princip und basirt darauf die Zubereitung der Samen; frisch getrocknete, fein zerkleinerte Kürbissamen werden durch Petroleumbenzin, das das Harz intakt lässt, entfettet, der Rückstand nacheinander mit Aether, Chloroform und Weingeist behandelt; als Verdampfungsrückstand aus den Lösungsmitteln erhält man ein grünbraunes Weichharz von scharf bitterem Geschmack, ähnlich dem aus Rhiz. filicis dargestellten. Eine ähnliche Substanz erhält man aus dem durch Aether oder Chloroform ausgezogenen fetten Oel durch Ausschütteln mit Weingeist. Durch Versuche hat ferner Wolff erwiesen, dass sämmtliches Harz in die wässrige Emulsion übergeht. Als Anwendungsform empfiehlt er Pillen aus 1 g. Harz auf mehrere Male zu nehmen oder 2 Fluiduncen alkoholisches Fluidextrakt stark verdünnt mit Wasser; in beiden Fällen ist einige Stunden darauf eine Dosis Ricinusöl zu geben. Für die Kinderpraxis empfiehlt sich eine Emulsion aus 30 g. frisch getrockneten Samen mit 15 g. Zucker und 125 g. Wasser, in welcher das fette Oel aus den Samen eine milde abführende Wirkung äussert; weniger wirksam und auch von den meisten Personen ungern genommen erwies sich die aus den Samen bereitete, mit Zucker versetzte Latwerge. *(Proced. of the Pennsylv. Pharm. Assoc. 1882. The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 647. pag. 404.)* *M.*

Einfluss einiger Säuren auf Gährung und Zellenentwicklung. — Die Untersuchungen Märkers haben gezeigt, dass die flüchtigen Fettsäuren einen unangenehmen Einfluss auf die Gährung und die Entwicklung der Hefe ausüben, während die nicht flüchtige Milchsäure nur in weit grösserer Concentration schädlich wirkt.

Hayduck untersuchte nun andere Säuren ausser der Milchsäure, besonders die Mineralsäuren wegen ihrer häufigen Verwendung bei der Fabrikation von Alkohol und Presshefe.

Er suchte sich auf experimentellem Wege über folgende 3 Punkte Aufklärung zu verschaffen:

1) In welchem Verhältniss tödtet die Säure das Ferment und verhindert die Vermehrung der Zellen?

2) In welchem Verhältniss wirkt die Säure schädlich?

3) In welchem Verhältniss wirkt die Säure nützlich?

Zahlreiche Versuche mit verschiedenen Mengen Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure und Milchsäure gaben dem Verf. folgende Resultate. Alle diese Säuren, ebenso wie alle flüchtigen von Märker untersuchte Säuren wirken schädlich, wenn ihr Verhältniss eine gewisse Grenze überschreitet, was übrigens bei jeder Säure wechselt; ihre schädliche Einwirkung zeigt sich nicht auf die gleiche Weise bei der Gährung, wie bei der Zellenbildung; in der Regel wird die Zellenentwicklung viel früher beeinflusst als die Gährung.

Kleine Mengen Säure können die Gährung und die Vermehrung der Zellen befördern; diese letztere Thatsache wurde nur bei Milchsäure und Schwefelsäure constatirt.

Die durch des Verfassers Versuche erlangten Zahlen sind folgende:

Die Gährung wurde begünstigt durch . .	Schwefelsäure	0,02 Proc.
	Milchsäure .	0,2 -
Die Gährung wurde verlangsamt durch .	Schwefelsäure	0,2 -
	Salzsäure . .	0,18 -
	Phosphorsäure	0,5 -
	Milchsäure .	2,5 -
Die Gährung wurde angehalten durch .	Schwefelsäure	0,7 -
	Salzsäure . .	0,6 -
	Phosphorsäure	1,3 -
	Milchsäure .	4,6 -
Die Vermehrung der Hefe wurde beschleunigt durch	Schwefelsäure	0,2 -
	Milchsäure .	0,1 -
Die Vermehrung der Hefe wurde verlangsamt durch	Schwefelsäure	0,07 -
	Milchsäure .	1,5 -
Die Vermehrung der Hefe wurde angehalten durch	Schwefelsäure	0,2 -
	Milchsäure .	4 -

(Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome VI. pag. 363. Annales agronomiques.) *C. Kr.*

Ueber das Conserviren des Holzes macht Fayol folgende Mittheilungen. Seit 10 Jahren fortgesetzte Versuche über die Präparation des in den Kohlengruben von Commentry verwandten Holzes führten zu folgenden Schlussfolgerungen. Eine Behandlung mit Theer vermehrt merklich die Dauer des Eichenholzes und vermag sie manchmal zu verdoppeln. Sie erzeugt bei gewöhnlicher Temperatur beinahe gleiche Erfolge wie bei 140°. Dagegen vermehrt Theer die Dauerhaftigkeit des Tannenholzes nur wenig. Es zeigte sich, dass unpräparirtes Eichenholz nicht länger als 2 Jahre dauerte, während es mit Eisenvitriol getränkt mehr als 30 Jahre scheint dauern zu können. Man kann annehmen, dass das Tränken mit Eisenvitriol die Dauer des Eichenholzes verzehnfacht. Ein Eintauchen während 24 Stunden in eine Lösung von 200 g. Eisenvitriol im Liter giebt ebensogute Erfolge, wie viel länger dauernde Eintauchungen in bedeutend concentrirtere Lösungen. Ein besonderer Versuch bewies, dass die Behandlung mit Eisenvitriol bei trocknem Holze ebenso wirksam ist, wie bei anderem.

Von dem Verfasser seit August 1871 in Commentry über die Einwirkung des Eisenvitriols auf verschiedene Holzarten gemachte Beobachtungen gaben folgende Resultate:

	Ohne Präparation	Zwei Tage eingetaucht in einer Lösung von 200 g. Eisenvitriol im Liter
Eiche	1	28,80
Tanne	1	2,66
Erle	1	10,00
Buche	1	7,50
Akazie	1	26,60
Hainbuche	1	12
Kirschbaum	1	1,83
Espe	1	8,00
Birke	1	13,33
Pappel	1	2,61
Elsbeerbaum	1	50.

(Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome VI. pag. 364. Revue des eaux et forêts.) *C. Kr.*

Die Untersuchung der Kaliumsulfocarbonate auf ihren Schwefelkohlenstoffgehalt, nach dem der Grad ihrer Wirksamkeit gegen die Phylloxera geschätzt wird, empfiehlt Guyot-Dannecy auf folgende einfache, hinreichend genaue und gefahrlose Weise auszuführen. Man bringt in einen 2 Liter fassenden Kolben einen Liter destillirtes Wasser, in dem man 100 g. Chlorzink auflöste. Der gut passende Kork ist doppelt durchbohrt. Durch die eine Oeffnung geht ein Trichterrohr bis etwa 1 Centimeter vom Boden des Kolbens; in der zweiten Oeffnung dagegen ist ein rechtwinklig gebogenes Rohr befestigt, das die Dämpfe durch einen mit fliessendem Wasser umgebenen Kühlapparat in eine mit Eis kühl gehaltene Vorlage leitet. Nachdem man sich von der Luftdichtigkeit des Verschlusses überzeugt hat, bringt man den Kolben in ein Wasserbad und erwärmt. Wenn die Chlorzinklösung eine Temperatur von etwa 60° erreicht hat, giebt man das Kaliumsulfocarbonat in kleinen Portionen durch das Trichterrohr zu: es erfolgt ein lebhaftes Aufbrausen, veranlasst durch das Entweichen des Schwefelkohlenstoffs; daher darf man keinen neuen Zusatz von Kaliumsulfocarbonat machen, bis das Aufschäumen vollständig aufgehört hat: so setzt man alles Salz, das man untersuchen will, zu und destillirt dann, bis aller Schwefelkohlenstoff in der Vorlage verdichtet ist. Man wiegt und findet so seine Menge und sein Verhältniss im Sulfocarbonate; das gesammelte und getrocknete Schwefelzink giebt das Verhältniss der andern in der untersuchten Verbindung enthaltenen Bestandtheile.

Statt das gefahrlose Wasserbad anzuwenden, benutzte der Verfasser auch eine andere Art des Erhitzens, die ein rascheres Arbeiten ermöglicht. Er hing nämlich den Kolben über irgend einen Heizapparat (Gas, Kohle oder Weingeistlampe etc.) frei schwebend auf; so konnte der Kolben durch Stossen nicht verunglücken und liess durch passendes Bewegen der Kolbeninhalt sich besser mischen.

In dieser Weise vorgenommene Untersuchungen von Kaliumsulfocarbonaten zeigten dem Verf., dass deren Schwefelkohlenstoffgehalt zwischen 8 und 22 Procent schwankt. Dieser enorme Unterschied lässt auf eine mangelhafte Darstellung schliessen, erklärt manche Misserfolge und berechtigt den Consumenten zu der Forderung, dass ihm bei Ankauf von Kaliumsulfocarbonaten deren Gehalt an Schwefelkohlenstoff mitgetheilt wird. *(Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome VI. pag. 336.)* C. Kr.

Carbolpaste gegen Verbrennungen. — Dr. Schrady in New-York empfiehlt gegen Brandwunden folgende Mischung:

90 g. arabisches Gummi
30 - Traganth
500 - Carbolwasser 1 : 60
60 - Melasse.

Man streicht mit einem Pinsel diese Paste auf die verbrannten Stellen und wiederholt dies in entsprechend kurzen Zwischenräumen. *(Journal de Pharmacie d'Anvers XI. 1882. pag. 512. Progrès medical.)* C. Kr.

Chloroformwasser wird nach Lasègue und Regnault erhalten, indem man in eine zu $^3/_4$ mit destillirtem Wasser gefüllte Flasche einen Ueberschuss von Chloroform giesst, das Gemenge wiederholt umschüttelt und das Chloroform bis zum völligen Klarwerden sich absetzen lässt. Das ganz helle Chloroformwasser wird durch Abgiessen oder mit Hülfe eines Hebers von dem Chloroformüberschusse getrennt; es enthält alsdann 9 $^0/_{00}$ Chloroform.

Die Beobachtung hat gezeigt, dass verschiedene Salze in dem Wasser gelöst (Kaliumchlorat, Kaliumbicarbonat, Borax, Natriumsalicylat) auf keine merkliche Weise die Löslichkeit des Chloroforms ändern. Man kann also Lösungen dieser Salze in Chloroformwasser machen, indem man sich mit den Dosen unter den Löslichkeitsgrenzen dieser Salze bei + 15° hält. Der Geschmack des Chloroformwassers ist angenehm, es bewirkt im Munde ein Gefühl der Frische, das noch einige Minuten nach dem Einnehmen dauert, ohne jedoch einen in der Folge anhaltenden Geschmack, wie ätherische Lösungen zu besitzen. Es hat den Vortheil, sich allen Arzneimitteln anzupassen. So lässt es sich gut beim Einnehmen von Ricinusöl und Emul-

sionen mit Gutti verwenden, um deren unangenehmen Geschmack zu verdecken.

Nach Ansicht der Verf. ist es ein Hauptmittel zur Erleichterung beim Einnehmen von Arzneien. Wegen seiner directen Einwirkung auf die Schleimhäute und die Oberflächen, mit denen es in Berührung kommt, kann es auch bei gewissen Leiden des Mundes, des Zahnfleisches, der Zähne, des Gaumensegels und des Schlundkopfes angewandt werden.

Eingenommen regt das Chloroformwasser zweifellos den Magen an. Aber es wirkt verschieden, je nachdem man es vor, während oder nach dem Essen nimmt und je nachdem eine kürzere oder längere Zeit zwischen der Mahlzeit und dem Einnehmen verstrichen ist. Zum Befördern des Appetites ist Chloroformwasser ein schlechtes Mittel. Zu Ende der Mahlzeit, sei es allein oder vermischt mit starkem süssem Weine genommen, erhöht es die anregenden Eigenschaften des Weines oder erzeugt selbst gleiche Wirkung. Chloroformwasser besitzt eine ihm ganz besonders eigenthümliche Wirksamkeit bei dem Bekämpfen der vielfältigen Krankheiten, welche im Verlaufe der Verdauung eintreten und sie hindern. Seine grösste therapeutische Wirksamkeit hat es 3 bis 4 Stunden nach der Mahlzeit.

Bei einem höheren Grade der Verdauungsstörungen, wenn sich Magenschmerzen, Brustbeklemmung, Aufregung, Trockenheit des Mundes etc. zeigen, wird seine Wirkung schädlich, denn diese Periode der Indigestion verträgt keine Reizmittel. Chloroformwasser wirkt im Magen mit dem gleichen schmerzstillenden Erfolge, wie man ihn so leicht im Inneren des Mundes constatirt. Wenn es die Krankheit nicht heilt, so vermindert es wenigstens ihre Folgen; es ist das Mittel der Krisis, das übrigens die Hauptbehandlung nicht überflüssig macht. *(Répertoire de Pharmacie. Tome X. pag. 421.)*

C. Kr.

Crenothrix Kühniana die Ursache der Inficirung des Wassers in Lille. — A. Giard theilt mit, dass bereits seit längerer Zeit die röthliche Farbe, der schlechte Geschmack und üble Geruch, den zu manchen Zeiten das Wasser der Quellen von Emmerin zeigte, mit dem die Stadt Lille versehen wird, Besorgniss bei der Bevölkerung dieser Stadt erregte.

Besonders in letztverflossenem Frühjahr nahm diese Inficirung beunruhigende Verhältnisse an. Jedem ein wenig bedeutenden Regen folgte eine längere oder kürzere Periode der Infection. Während desselben führte das Wasser auf seiner Oberfläche einen fahlrothen Schaum mit sich. Auch eisenhaltiger Bodensatz bildete sich in den Reservoiren und in gewissen Theilen der Vertheilungskanäle und wurde an manchen Tagen ihre Menge so gross, dass die Pferde es verschmähten, davon zu trinken.

Verf. entdeckte durch vorgenommene micrographische Untersuchung, dass die Ursache der Inficirung ein Schizomycet: Crenothrix Kühniana (Rabenhorst) war. Seine Fasern bedecken sich in Contact mit lufthaltigem Wasser mit einem Niederschlage von anderthalbfachem Eisenoxyd, gehen dann in Fäulniss über und geben dem Wasser einen sehr unangenehmen Geschmack.

Die Ursachen dieser ausserordentlichen Entwicklung der Crenothrix in dem Wasser von Emmerin sind mannichfaltig. Der Boden war durch industrielle Abfälle vorbereitet und besonders durch jene von Branntweinbrennereien, die in Menge Nitrate in die wasserhaltige Schicht einführten (letztere liegt an manchen Stellen sehr nahe an der Oberfläche.) Ueberdies befinden sich die Quellen in der Nähe von Sümpfen und Teichen. Um dieser Plage abzuhelfen, wird es nöthig sein, Sandfilter anzuwenden. *(Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome VI. pag. 381. Ac. d. sc. 95. 247. 1882)*
C. Kr.

Büffelmilch untersuchte Bouesco; das Resultat seiner Analysen theilt er in folgender Tabelle mit, die unter M die gefundene Zusammensetzung der Morgenmilch vor dem Austreiben und unter A die der Abendmilch nach der Rückkehr von der Weide enthält.

	M.	A.
Wasser . .	79,97	79,78
Caseïn . .	7,86	7,06
Butter . . .	6,12	8,04
Albumin . .	0,25	0,37
Asche . . .	1,04	0,82
Zucker . .	4,76	3,93
	100,00	100,00.

(Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome VI. pag. 396. Elevés en domesticité.)
C. Kr.

Chlorcalcium. — Nach A. Weber verliert das gewässerte Chlorcalcium $CaCl^2 + 6H^2O$ schon gegen 200° so gut wie alles Wasser, während es nach anderen Angaben z. B. von Mitscherlich dabei nur vier Molecüle verlieren sollte. Es geht hierbei in eine poröse Masse über, die als Trocknungsmittel vorzüglich geeignet ist. *(Ber. d. d. chem. Ges. 15, 2317.)*
C. J.

Ueber Conydrin. — Bekanntlich hat A. W. Hofmann vor nicht langer Zeit nachgewiesen, dass dem Coniin nicht, wie man bisher allgemein annahm, die Formel $C^8H^{15}N$, sondern $C^8H^{17}N$ zukommt. Es stellte sich nun die Frage, ob die von Werthheim neben dem Coniin im Schierling nachgewiesene, sauerstoffhaltige, krystallisirbare Base, das Conydrin, wirklich die Formel $C^8H^{17}NO$

hat, da es nach Werthheim durch Erhitzen mit P^2O^5 unter Wasserabspaltung in Coniin $C^8H^{15}N$ übergehen, also ein Hydrat des Coniins sein sollte. Hofmann hat nunmehr festgestellt, dass dem Conydrin wirklich die Zusammensetzung $C^8H^{17}NO$ zukommt, dass es aber nicht in Coniin $C^8H^{17}N$ übergeht, sondern in ein Oel, welches trotz seiner Aehnlichkeit mit dem Coniin kein einheitlicher Körper ist, vielmehr verschiedene Körper enthält, die von der Schierlingsbase verschieden sind. Sobald dem Verfasser eine grössere Menge von Conydrin zu Gebote steht, will er die nähere Untersuchung des Reaktionsproductes vornehmen. Die Spaltung lässt sich mit conc. HCl besser bewirken, als mit P^2O^5. *(Ber. d. d. chem. Ges. 15, 2313.)* *C. J.*

Die Oxydation des Kohlenoxyds durch Palladiumwasserstoff und Sauerstoff, die zuerst von Baumann bemerkt wurde, geht nach M. Traube in der Weise vor sich, dass das Wasserstoffpalladium mit Sauerstoff und Wasser Wasserstoffsuperoxyd bildet. Letzteres oxydirt dann unter Vermittelung von (wasserstofffreien) Palladiummolecülen das Kohlenoxyd zu Kohlensäure. Wasserstoffsuperoxyd oxydirt für sich allein das Kohlenoxyd nicht, wohl aber bei Gegenwart von wasserstofffreiem Palladium. *(Ber. d. d. chem. Ges. 15, 2325.)* *C. J.*

Ueber Hämateïn und Brasileïn berichten J. Hummel und A. Perkin.

Um Hämateïn rein und krystallinisch zu erhalten, löst man käufliches Campecheholzextract in heissem Wasser und versetzt mit Ammoniak im Ueberschuss nach Abkühlung. Man leitet dann einige Stunden lang einen Luftstrom durch die Lösung, wodurch die Ammoniakverbindung des Hämatoxylins in die entsprechende Verbindung des Hämateïns umgewandelt wird, welche sich als dunkelpurpurrother Niederschlag langsam absetzt. Dieser Niederschlag wird in heissem Wasser gelöst und mit Essigsäure zersetzt, abfiltrirt und noch einige Male mit verdünnter Essigsäure behandelt. Das so dargestellte Hämateïn bildet ganz kleine Krystalle, die einen prachtvollen, gelblich grünen Metallglanz besitzen. Sie haben die Zusammensetzung $C^{16}H^{12}O^6$.

Das Hämateïn löst sich in conc. H^2SO^4 unter Wärmeentwicklung sehr leicht zu einer dunkel röthlichbraunen Lösung auf, die beim Stehen glänzende gelbe, prismatische Krystalle absetzt, die dei Formel $C^{16}H^{11}\left.\begin{matrix}O^5\\H\end{matrix}\right\}SO^4$ entsprechen, also entstanden sind nach folgender Gleichung: $C^{16}H^{12}O^6 + H^2SO^4 = \left.\begin{matrix}C^{16}H^{11}O^5\\H\end{matrix}\right\}SO^4 + H^2O.$

Erhitzt man Hämateïn einige Zeit mit Salzsäure in zugeschmolzener Röhre auf 100°, so erhält man nach analoger Gleichung die

Verbindung $C^{16}H^{11}O^5Cl$. Entsprechend lässt sich auch $C^{16}H^{11}O^5Br$ darstellen.

Brasileïn erhält man nach einer ganz ähnlichen Methode, wie das Hämateïn. Es bildet kleine, dunkle Krystalle mit einem grauen Metallglanz von der Formel $C^{16}H^{12}O^5$, welche von Alkalien unter Bildung einer hochrothen Lösung aufgenommen werden. Das Brasileïn giebt sowohl bei der Behandlung mit Schwefelsäure, als auch mit Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure Verbindungen, die denen des Hämateïns entsprechen, also $C^{16}H^{11}O^4HSO^4$ u. s. w. *(Ber. d. d. chem. Ges. 15. 2337.)* *C. J.*

Ueber Activirung des Sauerstoffs berichtet M. Traube, indem er weitere Beweise dafür bringt, dass das Wasserstoffhyperoxyd nicht, wie man bisher annahm, durch Oxydation des Wassers mittelst activer Sauerstoffatome, sondern durch Reduction von Sauerstoffmolecülen, d. h. durch Anlagerung von 2 Atomen Wasserstoff an 1 Sauerstoffmolecül entsteht.

1) Bei der electrolytischen Zersetzung verdünnter Schwefelsäure tritt an der positiven Platinelectrode keine Spur von H^2O^2 auf. Da der sich am positiven Pole entwickelnde überaus active Sauerstoff die kraftigsten Oxydationswirkungen auszuüben vermag, so müsste, wenn H^2O überhaupt oxydirbar wäre, am positiven Pole reichlich H^2O^2 auftreten.

2) Dagegen bildet sich bei Anwendung von Platinelectroden H^2O^2 am negativen Pol, wo infolge der Entwicklung von Wasserstoff nur Reductionsprocesse vor sich gehen können.

3) Die Bildung des Hyperoxyds am negativen Pole findet aber nur dann statt, wenn Sauerstoffgas zugegen ist. Sind die beiden Electroden durch einen Thoncylinder getrennt, so dass der am positiven Pole sich entwickelnde Sauerstoff nicht zu der am negativen Pole befindlichen Flüssigkeit gelangen kann, so treten nur minimale Spuren von H^2O^2 auf, herrührend von der geringen Menge in der Flüssigkeit gelösten atmosphärischen Sauerstoffes. *(Ber. d. d. chem. Ges. 15, 2434.)* *C. J.*

Sedumcampher. — E. Hjelt und Uno Collan untersuchten den von Grassmann entdeckten Sedumcampher aus Sedum palustre von neuem.

Bei der Destillation der Pflanze mit Wasser wurde zuerst ein gelbes Oel erhalten, woraus sich der Campher in nadelförmigen Krystallen ausschied. Die Zusammensetzung ergab sich zu $C^{25}H^{44}O^2$; die Verbindung ist aus Alkohol und Benzol leicht umzukrystallisiren, schmilzt bei 101° und sublimirt ausserordentlich leicht in langen weissen Nadeln. *(Ber. d. d. chem. Ges. 15, 2500.)* *C. J.*

Experimente mit Zinkstaub und Schwefel. — Man pflegt in den Vorlesungen als Erläuterung der directen Vereinigung von

Elementen oder der Eigenschaften des Schwefels gewöhnlich die Verbindung desselben mit Kupferfolie oder feinen Eisenfeilspänen vorzuführen. Viel brillanter ist nach H. Schwarz der Erfolg, wenn man ein inniges Gemenge von Zinkstaub und Schwefel anwendet, etwa 2 Theile Zinkstaub auf 1 Theil Schwefel (65 : 32).

Das Gemenge lässt sich durch ein Zündhölzchen leicht entzünden und brennt schiesspulverartig mit einer mächtigen hell leuchtenden, etwas grünlichen Flamme ab. Es bleibt nur ein geringer gelblichweisser Rückstand von Schwefelzink, das meiste davon verbreitet sich als Wolke in der Luft. Die Entzündung kann auch durch den Inductionsfunken leicht erfolgen; selbst beim kräftigen Schlage mit dem Hammer entflammt sich das Zinkschwefelpulver theilweise, wobei man anolog verfahren muss, wie bei der Entzündung des gewöhnlichen Schiesspulvers durch den Schlag, was auch nur dann möglich ist, wenn man das Pulverhäufchen zuerst durch leichtes Klopfen zusammendrückt und dann einen kräftigen Schlag folgen lässt.

Leitet man Schwefelkohlenstoffdampf aus einer kleinen Retorte durch ein mit Zinkstaub gefülltes, schwach erhitztes Verbrennungsrohr, so tritt ein Erglühen des Zinkstaubes ein; es bildet sich reichlich Schwefelzink und es scheidet sich russartiger Kohlenstoff ab. Es giebt kaum einen prägnanteren Versuch, um die Anwesenheit des Kohlenstoffs in CS^2 zu demonstriren, als diesen.

Auch organische Schwefelverbindungen werden leicht durch erhitzten Zinkstaub entschwefelt. Thiocarbanilid z. B. in Dampfform über erhitzten Zinkstaub geleitet, zerfällt in Anilin und Benzonitril nach der Formel:

$$CS<^{NHC^6H^5}_{NHC^6H^5} + Zn = ZnS + C^6H^5NH^2 + C^6H^5CN.$$

(Ber. d. d. chem. Ges. 15, 2505.) *C. J.*

Thorium, im reinen metallischen Zustande, stellte L. F. Nilson dar durch Reduction von Kaliumthoriumchlorid mittelst trocknen Chlornatriums und met. Natriums bei mässiger Rothglühhitze im schmiedeeisernen Cylinder. Es wurde so in Form eines grauen, glimmernden Pulvers erhalten, welches unter dem Mikroskope sich aus lauter kleinen, dünnen, sechsseitigen Tafeln oder Lamellen zusammengesetzt zeigte. An der Luft bleibt das Thorium bei gewöhnlicher Temperatur und auch bei 100—120° unverändert. Höher erhitzt entzündet es sich und verbrennt mit der glänzendsten Feuererscheinung zu schneeweissem Oxyd.

In Chlorgas erhitzt, wird es unter grosser Wärme- und Lichtentwicklung leicht und vollständig in schneeweisses Sublimat von Chlorid übergeführt. Wasser und Alkalihydrate sind ohne sichtbare Einwirkung auf Thorium, in concentrirter Salzsäure löst es sich

dagegen unter Wasserstoffentwicklung sehr leicht auf, ebenso in Königswasser. Das spec. Gewicht ergab sich in 2 Versuchen zu 11,01 resp. 10,99. *(Ber. d. d. chem. Ges. 15,2537.)* *C. J.*

Verwendung verflüssigter Gase. — Gelegentlich eines Berichts über diese Frage an die wissenschaftliche Deputation im Unterrichtsministerium hat A. W. Hofmann einige interessante Notizen zusammengestellt.

Flüssiges Stickoxydul wird den Zahnärzten grösstentheils von G. Barth et Co. in London, theilweise aber auch von Losse in Berlin geliefert. Die schmiedeeisernen Flaschen enthalten in der Regel 850 g. flüssiges N^2O oder 431 Normalliter Gas, welche für gewöhnliche Temperatur zu 450 L gerechnet werden. Es werden in Deutschland circa 1000 Flaschen pro Jahr verbraucht; eine Flasche reicht aus für 50—60 Narkosen und kostet 25 Mk.

Eine noch ausgedehntere Verwendung hat die flüssige Kohlensäure gefunden, seit Fr. A. Krupp begonnen hat, dieselbe der Eisenindustrie dienstbar zu machen. Vorübergehend wurde sie zu Versuchen verwendet, durch Abkühlung die Verstärkungsringe, welche durch Aufziehen im glühenden Zustande und Erkaltenlassen auf den Geschützröhren „aufgeschrumpft" werden, wieder abzulösen.

Von ungleich grösserer Bedeutung ist jedoch die Verwendung des Druckes der flüssigen Kohlensäure zur Dichtung von Stahlgüssen in geschlossener Form. Hierfür wird die Kohlensäure in Gussstahlgefässen aufbewahrt, welche 100 Kg. enthalten.

Diese Kohlensäurebomben stehen auf kleinen Wagen, welche mit geeigneten Heizvorrichtungen versehen sind, um die durch Vergasung der Flüssigkeit verbrauchte Wärme zu ersetzen. Auf diese Weise kann der Druck enorm gesteigert werden und soll sich bei 200^0 auf etwa 800 Atm. belaufen.

Die Krupp'schen Werke erzeugen ihren Bedarf an Blockeis durch eine mit comprimirter Kohlensäure continuirlich betriebene Eismaschine. Eine interessante Anwendung macht der Berliner Branddirector von der flüssigen Kohlensäure. Die Dampfspritzen der Feuerwehr sind nämlich mit Kohlensäurebomben versehen, mit deren Hilfe der Motor so lange betrieben wird, bis der Dampf die nöthige Spannung angenommen hat, um die Maschine in Bewegung zu setzen. Durch diese Einrichtung kann die Spritze um 4 bis 5 Minuten früher in Thätigkeit kommen, als wenn sie nur mit Dampf betrieben würde. *(D. chem. Ges. Ber. 15, 2668.)* *C. J.*

Spectroskopische Eigenthümlichkeiten. — Bringt man nach L. Palmieri mehrere Chloride gleichzeitig in die Flamme, so treten oft nur die Spectrallinien des einen auf; so giebt ein Gemisch von Chlornatrium und Chlorkupfer nur die Natriumlinien, wenn das Kupfer nicht in grossem Ueberschusse vorhanden ist. Ebenso verhält

sich ein Gemenge von Eisenchlorid mit Chlornatrium, Chlorlithium oder Chlorkalium, wo nur die Natrium-, Lithium- und Kaliumlinien erscheinen. *(Beibl. Ann. Phys. Chem. 6, 877.)* *C. J.*

Physikalische Versuche ohne Apparate. —

1) Zum Nachweise der Leitungsfähigkeit der Metalle für den Schall hält man eine Taschenuhr mit einer Feuerzange fest und hält das andere Ende der Feuerzange ans Ohr.

2) Ein Experiment zum Nachweis des Princips der Trägheit besteht darin, dass man eine gut zugestöpselte Flasche Wein, Bier etc. am untern Ende mit einer Serviette umwickelt und wiederholt damit kräftig gegen eine Wand stösst. Dabei wird die Flüssigkeit den Stöpsel heraustreiben. *(Beibl. Ann. Phys. Chem. 6, 897.)* *C. J.*

Eine nichtelectrische Glühlampe erhält man nach Regnard folgendermaassen. Ein gewöhnlicher Bunsen'scher Brenner endigt in ein Gehäuse von Platingaze. Anstatt des Leuchtgases wird eine Mischung von Luft und Petroleumdampf zugeleitet, etwa indem mittelst eines Blasebalgs Luft durch Petroleum gepresst wird. Die glühende Platingaze strahlt ein glänzendes Licht aus, von der halben Intensität des Kalklichts. *(Beibl. Ann. Phys. Chem. 6. 898.)* *C. J.*

Hygrometer. — Bei dem Hygrometer von Hertz wird die Feuchtigkeit gemessen durch das Gewicht, welches ein hygroskopischer Körper (Chlorcalcium) an der Luft annimmt. Eine derartige Lösung wird solange an der Luft Wasser nehmen, resp. an dieselbe abgeben, bis der Druck des über ihr gesättigten Wasserdampfes gleich dem Druck des wirklich in der Luft vorhandenen ist. Als geeignetes Instrument dient ein Stück Seidenpapier von 1 qcm. Oberfläche, getränkt mit Chlorcalciumlösung, welches mit einem 10 Cm. langen Glasfaden auf einem horizontal gespannten Silberdraht eine sehr empfindliche Torsionswage bildet. Das Instrument ist mittelst verschiedener Schwefelsäuremischungen nach Regnault kalibrirt. Für genaue Messungen, wobei man dann aber nur die mittlere Feuchtigkeit für einen längeren Zeitraum ermitteln kann, würde man einfach mit $CaCl^2$ gefüllte Gläser verwenden und deren Gewicht von Zeit zu Zeit bestimmen. *(Beibl. Ann. Phys. Chem. 6, 786.)* *C. J.*

Ueber die Reduction gewisser Mineralien durch Wasserstoff und auf nassem Wege berichtet P. Laur. Immer wenn Wasserstoff in einer Flüssigkeit frei wird, in der Schwefel-, Chlor-, Brom- oder Jodsilber sich befinden, wird die silberhaltige Verbindung zerstört; es bildet sich eine Wasserstoffsäure und das Silber geht in den metallischen Zustand über. Folgende Reaction, bei

welcher diese Reduction erfolgt, kann vielleicht in der Metallurgie benutzt werden.

Das Schwefel-, Chlor-, Brom- oder Jodsilber haltende Mineral wird in feines Pulver verwandelt, in ein gusseisernes Gefäss gebracht, in das man eine Alkalilauge von schwachem Gehalt: 1 Theil Natron auf 100 Theile Wasser giesst. Ferner präparirt man ein Amalgam aus 3 Theilen Zinn und 100 Theilen Quecksilber, das man mit dem Mineral vereinigt; man bringt sodann das Ganze zum Kochen. Der erzeugte Wasserstoff bewirkt die Reduction der Silberverbindungen. Das Silber amalgamirt sich mit dem Quecksilber, der Schwefel geht in die Flüssigkeit als alkalisches Schwefelzinn; Chlor, Brom und Jod bilden die entsprechenden Natronsalze; es findet kein merklicher Quecksilberverlust statt.

Diese Reaction kann nach Ansicht des Verf. die mexicanischen und californischen Verfahren ersetzen, nach welchen man Mineralien behandelt, die Silber in gediegenem Zustande oder als Schwefelmetall in wechselnden Verhältnissen mit Chlor-, Brom- oder Jodsilber gemischt enthalten. Man würde so den Quecksilberverbrauch vermindern, der bei diesen Verfahren immer sehr beträchtlich ist und man würde, soweit sich dies nach Versuchen im Laboratorium beurtheilen lässt, zu einem viel vollkommeneren Ausbringen des Silbers gelangen. *(Répertoire de Pharmacie. Tome X. pag. 348.)*

C. Kr.

Reichthum an Hämoglobin im Blute der an hochgelegenen Orten lebenden Thiere. — Bekanntlich erfahren die Menschen und Thiere, welche schnell auf eine Höhe von mehr als 2000 Meter über der Meeresfläche versetzt werden, in verschiedenem Grade Zufälle, die man in Europa als Gebirgskrankheit, in den Anden als soroche oder puna und im Himalaya als bies kennt. Dr. Jourdanet sprach die Meinung aus, dass diese Krankheit auf der Verringerung der im Blute enthaltenen Sauerstoffmenge beruhe, einer Folge der Verminderung der Spannkraft dieses Gases in der umgebenden Luft.

Von P. Bert angestellte Versuche haben bewiesen, dass diese Ansicht wohlbegründet ist; derselbe hat durch zahlreiche Analysen gezeigt, dass die im Blute enthaltene Sauerstoffmenge sich in gleichem Maasse mit dem Drucke vermindert; oder anders ausgedrückt, dass die Oxyhämoglobinverbindung einer progressiven Dissociation durch den Einfluss der Depression unterliegt.

Bleibt der Mensch längere Zeit an den hohen Orten wohnen, so leidet er nach einer gewissen Zeit weniger und scheint sich zu acclimatisiren. Seine Nachkommen scheinen völlig indifferent gegen die Umstände, die früher ihre Vorfahren so lebhaft afficirten. Aber trotz dieser Erscheinungen hat Dr. Jourdanet dieses während der Gesundheit verborgene Leiden aufgefunden, besonders wenn irgend

eine andere Krankheit dazukam. Indess wird diese Halbacclimatisation mit der Zeit zu einer vollständigen und befestigt sich immer mehr mit der Dauer des Aufenthaltes an dem hochgelegenen Orte. Die Thiere acclimatisiren sich rascher. — Eine Erklärung dieser Acclimatisation, die durch das Experiment sich controliren lässt, besteht in der Annahme, dass sich das Hämoglobin in Menge im Blute der Thiere vermehre, so dass bei der grossen Höhe, in der diese Thiere leben, sie in ihrem Blute dieselbe Sauerstoffmenge haben können, wie die in den niedereren Regionen.

Der Sauerstoffreichthum in der Oxyhämoglobinverbindung bleibt ein geringerer, aber die Menge des Hämoglobins ersetzt das Fehlende. — Da Jolyet festgestellt hat, dass verdorbenes Blut im Contact mit Luft geschüttelt, genau dieselbe Menge Sauerstoff absorbirt, das Hämoglobin also nicht im geringsten durch die Fäulniss gelitten hat, so verschaffte sich Bert eine Anzahl Blutproben von Thieren, die noch einige hundert Meter über la Paz lebten, das selbst 3700 Meter hoch gelegen ist und in welcher Stadt alle Reisenden von der Gebirgskrankheit ergriffen werden. Diese Proben Blut wurden bei einer Temperatur von 15° mit Luft geschüttelt und folgen hier die Sauerstoffmengen auf 0° und einem Druck von 0,76 Meter reducirt, welche 100 C.C. Blut von einer jeden dieser Proben zu absorbiren vermochten:

Vicunna (Auchenia vicunna)	19,3 C.C.
- - -	19,0 -
Lama (Männchen)	21,6 -
Pako (Alpaca)	17,0 -
Hirsch	21,4 -
Wollhaase (Lepus viscaccia)	16,2 -
Hammel	17,0 -
Schwein	21,6 -

Die Blutanalysen, welche man in Frankreich und dem Auslande machte, zeigten, dass die grösste Menge des durch das Blut der pflanzenfressenden Säugethiere unserer Länder absorbirten Sauerstoffs zwischen 10 bis 12 C.C. auf 100 C.C. Blut liegt.

Es ist hierdurch erwiesen, dass das Blut von höheren Orten herstammender oder acclimatisirter Thiere, ein bedeutend grösseres Absorptionsvermögen für Sauerstoff besitzt, als das Blut der auf dem Meeresniveau lebenden Thiere. Erstere besitzen dadurch für die gewöhnlichen Leistungen des Lebens und selbst für die Muskelanstrengungen die ihnen auferlegt werden können, einen viel reicheren Vorrath als die Thiere, die neuerdings in die hohe Region gelangt sind. Es ist deshalb nicht zu verwundern, wenn sie den Zufällen entgehen, welche letztere treffen. *(Journal de Pharmacie et de Chimie. Serie 5. Tome 6. pag. 148. Ac. d. Sc. 94, 805, 1882.)* *C. Kr.*

Die Absorption flüchtiger Körper mit Hülfe der Wärme erklärt Th. Schlösing für ein bis jetzt noch nicht genügend gelöstes

Problem; die von der Industrie versuchten Lösungen sind kostspielig oder unvollständig. Verf. stellte in dieser Richtung folgende Versuche an:

1) Ein mit Staub von flüssiger Schwefelsäure beladener Luftstrom streicht durch ein auf einem Ofen liegendes Rohr, das mit Stücken von Chlornatrium gefüllt ist. So lange nun das Rohr kalt bleibt, liefert es ein Dampfgemenge von Schwefelsäure und Salzsäure. Wird es jedoch bis zu 350° erhitzt, so erhält man nur noch Dampf der letzteren Säure, ohne Spuren der ersteren. Durch die Hitze hat die Schwefelsäure Gasform angenommen und sich auf das Chlornatrium niedergeschlagen.

2) Man leitet Salzsäuregas in einen kalten Luftstrom, der durch eine vertikale Säule von Bimsstein streicht, der durch einen continuirlichen Wasserstrahl benetzt wird. Salzsäuredämpfe treten aus dem Apparate. Umgiebt man die Säule mit einem Cylinder, durch den man Wasserdampf von 100° circuliren lässt, und leitet zu gleicher Zeit einen Dampfstrahl in den Luftstrom, so ist die Absorption der Säure eine solch vollständige, dass die austretende Luft 3 Stunden lang durch eine Silbernitratlösung streichen kann, ohne dieselbe zu trüben.

3) Staub von Ammoniumcarbonat streicht mit Luft in ein kleines Thürmchen, das mit Kokesstücken gefüllt ist, die mit verdünnter Schwefelsäure angefeuchtet werden; ein Theil des Alkalis wird hierbei nach aussen entführt. Erhöht man die Temperatur auf etwa 100°, so ist die Absorption vollständig und fast augenblicklich.

Verf. spricht seine Verwunderung darüber aus, dass man bis jetzt noch nicht an die so einfache Anwendung von Wärme bei der Absorption der Dämpfe flüchtiger Körper dachte; er glaubt die Ursache davon in einer Ideenverwirrung zu sehen: man glaubt die Absorption dieser Dämpfe mit der Condensation der Dämpfe in den Destillationsapparaten gleichstellen zu müssen und suchte sie wie jene durch Abkühlung zu erlangen. *(Journal de Pharmacie et de Chimie. Serie 5. Tome VI. pag. 139. Ac. d. Sc. 94, 1137, 1882.)* *C. Kr.*

Vorkommen von Ptomaïnen bei niederen Thierarten. Gautier sprach die Ansicht aus, dass die Ptomaïne von einer Zerlegung eiweisshaltiger Körper herrühren. Er suchte sie in den Secretionsproducten gewisser Thiere, den Trägern besonderer Drüsen auf und constatirte ihre Anwesenheit im Gifte der Reptilien. Ebenso fand er in normalem menschlichem Speichel einen besonders für Vögel sehr giftigen Stoff, der sie in tiefe Betäubung versetzt. Derselbe besteht hauptsächlich aus einem Alkaloïd von der Natur der Cadaveralkaloïde.

Schlagdenhauffen suchte nun, indem er sich auf die von Gautier erlangten Resultate stützte, die Ptomaïne bei den Thieren der niedersten Stufe zu entdecken; er benutzte bei diesen Versuchen

Austern und gewöhnliche Muscheln. Diese Thiere wurden von ihren Schalen und dem grössten Theil ihres Gewebes befreit und nur die Centralorgane Magen und Leber mit Sand zusammen verrieben, den man vorher mit Säure ausgewaschen und geglüht hatte. Die Mischung wurde auf dem Dampfbade getrocknet und in einem continuirlichen Verdrängungsapparate mit Aether in der Wärme behandelt. Die zur Extractconsistenz verdunstete Aetherlösung enthielt eine beträchtliche Menge Fett, das mit Chlorophyll gemengt war, dessen Gegenwart sich leicht mit dem Spectroscop oder concentrirter Salzsäure nachweisen liess. Das ätherische Extract wurde durch Wasser ohne Säurezusatz erschöpft; die erhaltene passend eingedampfte wässerige Lösung zeigte den bekannten Reagentien gegenüber ganz das Verhalten der Cadaveralkaloïde. Auch wirkten subcutane Injectionen bei Fröschen betäubend, ohne jedoch den Tod herbeizuführen. Schlagdenhauffen schliesst aus seinen Versuchen, dass die Mollusken Verbindungen enthalten, die den Pflanzenalkaloïden analog sind. Ihr Ursprung dürfte nach seiner Ansicht schwerlich der Zerlegung von eiweisshaltigen Stoffen der Gewebe zuzuschreiben sein, weil nichts dies endgültig beweist; vielleicht könne man ihn auf eine Umformung der Nahrungsmittel zurückführen. Es wäre wohl von Interesse zu untersuchen, ob die Erzeugung der Ptomaïne bei diesen Thieren unter gewissen physiologischen Bedingungen eine grössere ist als unter anderen oder vielmehr, ob die giftige Wirkung dieser Producte im Sommer eine stärkere wie im Winter ist. Verf. beabsichtigt Versuche über die Frage anzustellen, ob der Genuss von Austern und Muscheln in gewissen Jahreszeiten gefährlich ist. *(Journal de Pharmacie et de Chimie. Serie 5. Tome 6. pag. 126. Journ. de Pharm. d'Alsace-Lorraine.)* *C. Kr.*

Ueber die Verwendung eines schwach alkalischen Wassers als Auflösungsmittel bei dem Eingeben von Jod- und Bromkalium stellte Dr. G. Seguin vergleichende Versuche an: 1) mit einer Lösung dieser Salze in reinem Wasser; 2) indem er die Lösung 20 bis 30 Minuten nach der Mahlzeit nehmen liess, wenn der Magen mit Nahrungsmitteln angefüllt ist und 3) mit den in einem alkalischen Wasser gelösten Salzen. Unter den Vortheilen, welche Verf. bei der Anwendung dieses alkalischen Wassers, z. B. des natürlichen oder künstlichen Wassers von Vichy, findet, besteht der erste darin, den durch das Jod- oder Bromsalz auf die Magenschleimhaut ausgeübten Reiz möglichst zu vermindern und der zweite darin, dass der unangenehme Geschmack dieser Salze weniger fühlbar ist.

Ebenso ist Natriumsalicylat leicht auf diese Weise einzugeben; sein Geschmack ist vollständig verborgen und seine Absorption erfolgt viel vollkommener und schneller. *(Journal de Pharmacie et de Chimie. Serie 5. Tome 6. pag. 125. Archives of medecine et Union médicale.)* *C. Kr.*

Unterphosphorsäure empfiehlt J. Corne auf folgende Weise darzustellen: Ein etwa 3 Liter fassender Kolben, dessen Korkstopfen von einem im rechten Winkel gebogenen Glasrohr durchbohrt ist, wird zur Hälfte mit einer Lösung von Kupfernitrat gefüllt, die man erhielt, indem man Kupferdrehspähne durch, mit ihrem gleichen Volum Wasser verdünnte, Salpetersäure behandelte. In die so erhaltene Lösung bringt man 30 bis 40 g. Phosphor, verschliesst den Kolben und taucht ihn bis an den Hals in Wasser, das man allmählich bis zum Sieden erhitzt. Der Phosphor bedeckt sich bald mit einer Schicht, die aus einem Gemenge von Kupfer und Phosphorkupfer besteht; wenn die Temperatur auf etwa 70° gestiegen ist, kommt der Phosphor an die flüssige Oberfläche und verbrennt, indem er den Sauerstoff des Kolbens absorbirt. Sofort wird die Zersetzung des Kupfernitrates beschleunigt und verläuft regelmässig unter Entwicklung von viel Stickoxyd. Man fährt fort, das Wasserbad zu erhitzen und setzt von Viertelstunde zu Viertelstunde je 10 g. Phosphor zu, bis zur vollständigen Entfärbung der blauen Flüssigkeit. Beim Zufügen des Phosphors muss jedesmal der Kork rasch geöffnet werden, ohne den Kolben aus dem Wasserbade zu nehmen. Das so erhaltene Product enthält Phosphorsäure, Unterphosphorsäure, phosphorige Säure und Ammoniak. Man filtrirt und sättigt zur Hälfte mit Natriumcarbonat. Es krystallisirt unreines saures Natriumhypophosphat aus, das man durch ein zweimaliges Umkrystallisiren vollkommen rein erhält, wie sich Verf. durch eine damit vorgenommene Analyse überzeugte. Die Mutterlauge von diesen 2 Krystallisationen enthalten saure Hypophosphate von Natrium und Ammonium; aus ihnen kann man durch Fällen mit Bleiacetat und Zerlegen des erhaltenen Hypophosphates mit Schwefelwasserstoff, die Unterphosphorsäure abscheiden. — *(Journal de Pharmacie et de Chimie. Serie 5. Tome 6, pag. 123).* *C. Kr.*

Zur Erforschung der Wirkung, die Kaliumpermanganat auf Gifte, Ansteckungsstoffe und zymotische Krankheiten auszuüben vermag, wurden von Vulpian neuerdings Versuche angestellt, da v. Quatrefages kürzlich die bekannte Mittheilung Lacerdas[1]) über die Wirksamkeit des Permanganates als Gegengift gegen Schlangenbiss bei der Academie vorbrachte und dabei die Hoffnung aussprach, dass das Mittel besonders in jenen Departements Frankreichs, in denen durch Schlangenbisse verursachte Unglücksfälle öfters vorzukommen pflegten, von grossem Vortheil sein könne; auch glaubt er, dass es bei der Behandlung von durch Microbe erzeugten Krankheiten zu nützen vermöge.

Dem Verf. scheint nach den durch seine Versuche erlangten Resultaten, dass eine subcutane Injection von einigen Centigramm

[1]) Vergl. Referat im Archiv: November 81, Seite 361.

Kaliumpermanganat in Hunderstellösung keine Wirkung auf das Gift auszuüben vermag, da diese Menge von Kaliumpermanganat in der Masse des Blutes vertheilt so verdünnt werden würde, dass sie wirkungslos wäre, ausserdem zersetze sich das Permanganat zweifellos wenige Augenblicke nach seinem Eindringen in das Blut. Andererseits würde, wenn man eine wirksame Dosis geben wollte, der Tod die sichere Folge davon sein. Die durch subcutane Injectionen mit Kaliumpermanganatlösung erlangten Heilungen von Schlangenbissen wären schwer zu erklären, wenn man nicht wüsste, dass diese Bisse in Brasilien nicht immer tödtlich sind. Der Einfluss des Kaliumpermanganates konnte sich nur bei ganz frischen Schlangenbissen nützlich erweisen. Wenn der Biss eine oder mehrere Stunden vor der Behandlung mit Kaliumpermanganat erfolgte, so muss man annehmen, dass die Einspritzungen dieses Salzes keine Einwirkung auf die Entwicklung der Kraft des Giftes ausüben konnten. Man dürfte immer Unrecht thun, wollte man auf die Wirksamkeit dieses Mittels in Fällen zählen, in denen es sich um Bisse von besonders giftigen Schlangen handelte. Versuche mit Thieren führten dazu, von der Behandlung zymotischer Krankheiten mit Kaliumpermanganat abzurathen. *(Journal de Pharmacie et de Chimie. Serie 5. Tome 6. pag. 100.)* *C. Kr.*

Isomerie von Kuprosulfit. — Etard hat zwei Salze von der Zusammensetzung $Cu^2SO^3 + H^2O$ erhalten. Das eine bildet sich als schwerer Niederschlag von weissen perlglänzenden hexagonalen Blättchen, welche bei 15° das spec. Gew. 3,83 haben, wenn man schweflige Säure in die siedende essigsaure Lösung von essigsaurem Kupferoxyd leitet.

Bei der Einwirkung gelöster schwefliger Säure auf schwefligsaures Kupferoxydulnatron bildet sich das zweite Salz, das Isosulfit, in Form ziegelrother Prismen von 4,46 spec. Gew. *(Beibl. Ann. Phys. Chem. 6, 772.)* *C. J.*

Antiseptische Eigenschaften der Kohlensäure. — Professor Kolbe theilt mit, dass zahllose, vielfach abgeänderte Versuche, das Fleisch mit Salicylsäure zu conserviren, keine befriedigenden Resultate ergeben haben. Das mit Salicylsäure imprägnirte Fleisch bleibt zwar vor Fäulniss geschützt, nimmt aber schon nach mehreren Tagen einen unangenehmen Geschmack an und verbreitet beim Braten oder Kochen einen ebenso unangenehmen Geruch.

Dagegen fand Kolbe, dass die Kohlensäure ein vorzügliches Mittel ist, Ochsenfleisch vor Fäulniss zu bewahren und ihm mehrere Wochen lang den Wohlgeschmack zu erhalten.

Das Ochsenfleisch wurde hierbei in einer Kohlensäureatmosphäre aufgehängt bewahrt. Bemerkenswerth ist, dass Hammelfleisch sich

anders verhält, schon nach achttägiger Aufbewahrung in CO^2 faulig riecht; auch Kalbfleisch wird von CO^2 bei weitem nicht so lange vor dem Verderben geschützt, wie Ochsenfleisch. *(Journ. pract. Chem. 26, 249.)* *C. J.*

Trimethylen. — Durch die Einwirkung von Natrium auf Trimethylenbromür war ein isomeres Propylen zu erwarten. Die Reaction verläuft nach A. Freund sehr leicht und das so erhaltene Gas ist mit leuchtender Flamme brennbar und besitzt einen, dem gewöhnlichen Propylen und Butylen ähnlichen Geruch. Durch Bromirung desselben wurde ein Bromür erhalten, welches sich hinsichtlich der Zusammensetzung und sonstigen Eigenschaften mit Trimethylenbromür identisch erwies, welches Verhalten den Beweis für die Nichtidentität der aus Trimethylenbromür mittelst Natrium gewonnenen Propylens mit dem gewöhnlichen Propylen liefert.

Es existiren also zwei Kohlenwasserstoffe von der empirischen Formel C^3H^6. *(Journ. pract. Chem. 26, 366.)* *C. J.*

Ueber bei der Electrolyse des carbaminsauren und kohlensauren Ammons mit Wechselströmen und Platinelectroden entstehenden Platinbasen berichtet B. Gerdes. Eine selbstthätige electrische Wippe bewirkte innerhalb eines geschlossenen Stromkreises, in welchen das Zersetzungsgefäss eingeschaltet war, einen stetigen Wechsel der Stromrichtung. Nach 10—12stündiger Dauer wurde der Versuch gewöhnlich unterbrochen; der fein suspendirte Niederschlag setzt sich allmählich zu Boden. Die Flüssigkeit erscheint dann wieder klar und farblos, die Platinelectroden haben merklich an Gewicht verloren und zeigen eine moiréeartige Oberfläche. Die Lösungen und Niederschläge mehrerer Versuche wurden vereinigt, filtrirt und die auf dem Filter bleibenden Niederschläge mit kaltem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat enthält neben kohlensaurem, salpetrig- und salpetersaurem Ammon, Harnstoff und einem fettähnlichen Körper noch ein Platinsalz und giebt mit Salzsäure und Salpetersäure grüne resp. blaue, Platin enthaltende Niederschläge. Beim Verdampfen scheidet sich zuerst das Platinsalz in Nadeln aus, konnte aber nicht in zur Analyse hinreichender Menge erhalten werden.

Der oben erwähnte Niederschlag tritt in verhältnissmässig reichlicher Menge auf und enthält die Hauptmenge des den Electroden verloren gegangenen Platins. Der Niederschlag löste sich in verdünnter Natronlauge und wurde durch Einleiten von Kohlensäure aus dieser Lösung das Platinsalz gefällt als rein weisses Pulver. Das Platinsalz hatte die Zusammensetzung:

$$CO \left\{ \begin{matrix} ONH^3 \\ ONH^3 \end{matrix} \right\} Pt \left\{ \begin{matrix} NH^3NH^3O \\ NH^3NH^3O \end{matrix} \right\} CO = Pt(NH^3)^6(CO^3)^2.$$

Das Chlorid desselben erhält man durch Fällung des in verdünnter Natronlauge gelösten kohlensauren Salzes mit Salzsäure. Es tritt in 2 Formen auf, in Nadeln und in kleinen Rhomboëdern; erstere gehen allmählich in letztere über. Es hat die Formel $Pt(NH^3)^6Cl^4$ und giebt mit Platinchlorid ein in kleinen gelben Octaëdern krystallisirendes Doppelsalz von der Zusammensetzung:

$$\left.\begin{matrix} ClNH^3 \\ ClNH^3 \end{matrix}\right\} Pt \left\{\begin{matrix} NH^3NH^3Cl \\ NH^3NH^3Cl \end{matrix}\right. \cdot PtCl^4 + 2H^2O.$$

Das Nitrat, welches aus dem Carbonat durch Behandlung mit HNO^3 entsteht, bildet kleine farblose Nadeln der Formel $Pt(NH^3)^6(NO^3)^4$. *(Journ. pract. Chem. 26, 257.)* *C. J.*

Elementarzusammensetzung der Reisstärke. — F. Salomon erhielt als Mittel von elf Verzuckerungen von Reisstärke 106.95 %. Die analytisch nachweisbare Zuckermenge bleibt also erheblich hinter der theoretisch berechneten (nach $C^6H^{10}O^5$) und bei Kartoffelstärte erzielten Quantität von 111,11 %. Es berechnet sich für Reisstärke aus diesen Versuchen die Formel $C^{18}H^{32}O^{16}$ oder ein Multiplum davon.

Diese Formel ergiebt nach der Gleichung:

$$C^{18}H^{32}O^{16} + 4H^2O = 3C^6H^{12}O^6$$

die Verzuckerug zu 107,15 %, ist also fast absolut in den Versuchen ermittelt. *(Journ. pract. Chem. 26, 324.)* *C. J.*

C. Bücherschau.

The Pharmacopoeia of the United States of America. 1882.

Es ist ein stattlicher splendid ausgestatteter Grossoctavband von beiläufig 500 Seiten, welcher sich als das Product der sechsten decennialen Revision der amerikanischen Pharmakopoe uns vorstellt. Ganz anders wie bei uns kommt dieses Werk in den Vereinigten Staaten zu Stande. Keine Regierung bekümmert sich um sein Erscheinen, noch um seine Geltung.

Alle zehn Jahre tritt in Washington eine nationale Pharmakopoeconvention spontan zusammen, bestehend aus Delegirten aller medicinischen und pharmaceutischen Vereine und Unterrichtsanstalten. In ihr werden die Principien diskutirt, nach welchen die Revision ausgeführt werden soll, und diese Ausführung selbst einer ad hoc gewählten Commission übertragen. So auch im Jahr 1880, und das Resultat der damals beschlossenen und seither vollendeten Revision ist es, welches heute vorliegt.

Einschneidender als je waren die diesmaligen Aenderungen und gründlicher durchgearbeitet als früher das zur Verfügung stehende Material. Dass die Unions-Pharmakopoe in englischer Sprache geschrieben, bedarf kaum besonderer Erwähnung, die Latinität hat sich auf die Mitberücksichtigung des lateinischen Namens bei den Kapitelüberschriften beschränkt.

Die früher bestandene Trennung in die zwei Haupttheile „Materia Medica“ und „Preparations“ ist verschwunden, um einer einheitlichen alphabetischen Anordnung des Gesammtstoffes Platz zu machen, welcher letztere im schroffen Gegensatze zur deutschen Pharmakopoe ein sehr umfangreicher geblieben ist, da den ausgeschiedenen Mitteln etwa gleich viele neu aufgenommene gegenüber stehen. Jeder Abschnitt ist vollkommen selbstständig und von jeder Rückverweisung auf frühere Umgang genommen. Ausser den englischen und lateinischen Namen haben in den Ueberschriften nur noch sehr wenige Synonyme Aufnahme gefunden.

Am Schlusse eines Abschnitts sind jeweils alle diejenigen Präparate genannt, zu welchen der besprochene Gegenstand Verwendung findet. Die Rohdroguen sind mit einer kurzen aber klaren Beschreibung ihrer für das unbewaffnete Auge, sowie mittelst einer zehnmal vergrössernden Lupe sichtbaren Merkmale versehen; da wo diese zur Unterscheidung nicht ausreichen, wird auf physikalische und chemische Eigenschaften weiter gegriffen. Bei den botanischen Namen der Stammpflanzen ist stets der Autor beigefügt. Für sämmtliche aufgenommene Chemikalien von fester Zusammensetzung ist neben dem Atom- oder Molekulargewicht diese in rationeller Formel nach alter- und neuer Schreibweise angegeben und dabei die der neuen Nomenklatur entsprechende durch den Druck hervorgehoben. Für diejenigen chemischen Präparate, welche je nach der Bereitungsweise verschieden ausfallen, ist eine bestimmte Darstellungsmethode beschrieben, für alle übrigen eine zur Constatirung der Identität und Reinheit ausreichende Charakteristik beigefügt. Besondere Angaben, in welcher Weise die Gehaltsbestimmung der Chinarinden und des Opiums vorgenommen werden soll, fehlen nicht.

Einen gewaltigen Schritt nach vorwärts bedeutet die Ersetzung der seither üblichen bestimmten Gewichts- und Maassangaben durch Verhältnisszahlen und in noch höherem Grad die Abschaffung des Fluidmaasses im Allgemeinen. Für die Vorschriften zu den Fluidextracten wurde zwar das seitherige Fluidmaass gleichfalls aufgegeben, dafür aber eine andere Volumeinheit, nämlich das Cubikcentimeter, eingeführt und als die dazu passende Gewichtseinheit das Gramm adoptirt, welches auch bei einer Reihe anderer Vorschriften neben dem seither üblichen Gewichte figurirt. Es unterliegt gar keinem Zweifel, dass damit für die spätere allgemeine Einführung des metrischen Systemes vorgearbeitet und ein günstiger Boden geschaffen wird. Zunächst aber dürften sich die Verhältnisse in dieser Richtung nicht allzu rosig gestalten.

Man darf nämlich nicht vergessen, dass die Pharmakopoe der Vereinigten Staaten durchaus nicht die Bedeutung, Geltung und bindende Kraft eines Gesetzbuches besitzt, sondern die Berücksichtigung ihres Inhalts durch Arzt und Apotheker lediglich facultativ ist. In Wirklichkeit wird jetzt auf Jahre hinaus in den Apotheken der Union gearbeitet werden nach Troygewicht, nach Avoirdupoisgewicht, nach Grammgewicht, nach Fluidunzen und nach Cubikcentimetern. Ein chaotischer Zustand wird die Folge sein, aber er muss durchgekämpft und überwunden werden, denn aus ihm wird, wie Phönix aus der Asche, das metrische Maass- und Gewichtssystem siegreich hervorgehen. Auch in Deutschland ist dasselbe zuerst von der exacten Wissenschaft, dann von den Apotheken eingeführt worden, um bald darauf allgemeine und ausschliessliche Geltung auch im bürgerlichen Verkehr zu erlangen. Drüben scheint sich ganz derselbe Process und zwar in seinen ersten Stadien ohne jede Staatsintervention zu vollziehen. Umrechnungstabellen im Umfang unserer grossen Zinsberechnungstabellen werden in Masse gekauft und vielfach benutzt werden. Die Pharmakopoe selbst hat deren acht in einem Anhange aufgenommen, von denen je zwei die Längenmaasse und Hohlmaasse, die vier übrigen die Gewichtssysteme und ihre gegenseitigen Beziehungen betreffen. Ueberhaupt ist die Unions-Pharmakopoe abgesehen von der principiell weggebliebenen Maximaldosentabelle ungemein

reich an beigegebenen Tabellen, welche man anderwärts in allen möglichen Lehrbüchern. Commentaren und Fachkalendern sich zusammensuchen muss. Da ist eine Atomgewichtstafel, eine vergleichende Thermometertabelle, eine Tabelle zum Ablesen des Procentgehaltes von Alkohol nach dem specifischen Gewicht, ferner eben solche für Essigsäure, Bromwasserstoffsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kalilauge, Natronlauge, Salmiakgeist, eine Löslichkeitstabelle, Saturationstabelle, eine solche, welche für alle officinellen Alkali-Salze die zu ihrer Bildung erforderlichen Mengen Basis und Säure angiebt, ferner eine alphabetische Zusammenstellung der neu aufgenommenen, eine eben solchen der ausgeschiedenen Mittel, zwei Zusammenstellungen der eingetretenen Aenderungen in der englischen und lateinischen Nomenklatur, eine solche derjenigen Präparate, deren Stärke eine andere geworden ist. Dessen ungeachtet floriren auch dort Pharmakopoekommentare; zwei solche sind für die neue Pharmakopoe schon erschienen, der eine nur für den Arzt, der andere auch, und zwar in erster Linie für den Apotheker berechnet. Wie in der deutschen, so ist auch von der amerikanischen Pharmakopoe die Maassanalyse recipirt worden und in ihrem Reagentienverzeichniss finden sich sechs volumetrische Lösungen, nämlich Kaliumbichromat, Natriumthiosulfat, Jod, Silbernitrat, Oxalsäure und Aetznatron; eine kurze Gebrauchsanweisung und die Bezeichnung derjenigen Präparate, zu deren Bestimmung sie gebraucht werden, ist jeweils beigefügt. Hierin wie überall spricht sich deutlich die Bestimmung der Pharmakopoe aus, nicht nur Uebereinstimmung und Normen zu schaffen, sondern gleichzeitig zur Belehrung zu dienen und das fachliche Bildungsniveau des amerikanischen Apothekers zu heben. Auf Einzelheiten des auch typographisch brillant ausgestatteten Werkes einzugehen, dürfte hier nicht der Ort sein. Jeder College wird dasselbe nur mit dem Gefühl der grössten Hochachtung vor dem Wollen und Können der Männer aus der Hand legen, welche dasselbe schufen.

Heidelberg, im Januar 1883. *Vulpius.*

Wittstein Prof. Dr. G. C., Handwörterbuch der Pharmakognosie des Pflanzenreichs. Erste bis fünfte Lieferung. Breslau, Verlag von Eduard Trewendt 1882—1883. (Zweiter Theil der II. Abtheilung des unter dem Titel „Encyklopädie der Naturwissenschaften" im gleichen Verlage erscheinenden grossen Werkes von G. Jäger, A. Kenngott, Ladenburg, von Oppolzer, Schenk, Schlömilch, Wittstein und von Zech.)

Obwohl Wittstein's Handwörterbuch der Pharmakognosie nach dem Erscheinen der ersten Lieferung schon im Augustheft 1882 dieses Archivs von Geheeb günstig besprochen worden ist, erscheint eine Wiederholung der Kritik um so gerechtfertigter, als das Werk sehr rasch fortschreitet und sich auch minder wohlwollende Stimmen vernehmen lassen. Ehe man tadelt, sollte man aber doch erst das Erscheinen des ganzen Werkes abwarten, was um so leichter geschehen könnte, als der immer noch thatkräftige Nestor der deutschen Pharmaceuten — seinem bekannten Principe rascher Arbeit treu — in Jahresfrist 5 Lieferungen erscheinen liess, die beiden letzten Lieferungen aber vollendet sind und unter der Presse sich befinden. Wer je ein Werk Wittstein's benutzt hat, weiss auch, wie praktisch und — ich möchte sagen — pedantisch genau der Inhalt seiner Werke in den Zusammenstellungen und Registern sich spiegelt.

Der Verfasser verspricht im Umschlage der 1. Abtheilung ein 3faches Register: eines nach den deutschen Drogennamen, ein zweites nach den offi-

cinellen lateinischen Drogennamen (sicherlich auch der Synonyma) ein drittes endlich nach den systematischen lateinischen Namen der Mutterpflanzen. Wenn Ref. sich den Leserkreis und die Besitzer der „Encyklopädie der Naturwissenschaften" vergegenwärtigt, so denkt derselbe an einen ausgedehnten unter den Gebildeten aller Stände, und darum ist die Anordnung nach den deutschen Namen gerechtfertigt. Da aber die Pharmakognosie doch vorzugsweise den Apotheker, Arzt, Medicinalbeamten und Droguisten vom Fach interessirt, hätte auch dem Referenten die Anordnung des Werks nach den lateinischen Benennungen wünschenswerther geschienen. Die lateinischen officinellen Namen haben gleichsam ein internationales Bürgerrecht. Jedenfalls ist dies bei den systematischen Namen der Fall. Nur darf bei ihnen nicht wie es die Pharmacopoea Germanica (editio altera) als eine Neuerung von mehr als zweifelhaftem Werthe thut, der Autorname weggelassen werden. Wohin diese Neuerung führt, wissen wir ja Alle aus dem totalen Unwerthe der genauest durchgeführten quantitativen Analysen der Asche des Holzes, der Blätter, der Samen z. B. von Pinus Abies und Pinus picea, wenn der Autorname Linné oder Duroy nicht beigesetzt ist. Der beste deutsche Patriot muss die lateinischen systematischen Namen über die deutschen setzen, welche ja oft in den verschiedenen Ländern, Provinzen und Gauen durchaus verschiedenen Pflanzen beigelegt worden sind. Mit den lateinischen systematischen Arten-Namen (unter Autornennung) hat gar keine lebende Sprache das Material sich zu messen. Wenn auch hierüber jeder Zweifel ausgeschlossen sein dürfte, gestehe ich gern ein, dass der Herr Verfasser in allem Uebrigen, was an seinem Werke getadelt werden wollte, sich mit ruhigem Gewissen sagen kann: „Allen kann es Niemand recht machen, und wenn ich noch einmal anfangen müsste, würde ich mit Ausnahme der Voranstellung der deutschen Namen Alles wieder ebenso machen."

Ich wende mich nun zu den einzelnen Vorwürfen, die dem Werke gemacht worden sind, um sie zu entkräften.

Die Artikel Dammar, Dattel, Erbse, Erdbeere, Erdnuss, Feuerschwamm, Gerste etc. sollen zu kurz abgehandelt sein. Diese Artikel gehören aber mehr der allgemeinen Waarenkunde, als der Pharmakognosie an; sie durften daher in diesem Werke nur kurz erwähnt werden.

Die geschichtlichen und etymologischen Notizen sollen zu ausführlich und doch bei einzelnen Artikeln die ersteren wieder zu knapp sein. Meines Erachtens hätte es besondere Anerkennung von Seite des Recensenten verdient, dass unter allen bisher publicirten Werken in diesem zum ersten Male das Gebiet der Etymologie betreten ist, nicht bloss hie und da, sondern bei jedem Artikel, und zwar in einer Weise, wie man es von einem so gewiegten Sprachkundigen erwarten konnte. Dass manche Erklärung gewagt sein muss, liegt in der Natur der Sache. Man bringe eine richtigere Erklärung, und der Herr Verfasser, dafür bürgt sein Forschersinn und sein Streben nach Wahrheit, wird dankbar dafür sein.

Die Schilderung der Drogen ist, wie es für ein encyklopädisches Handwörterbuch passt, nicht mit langathmigen, auch nur in Begleitung von kostspieligen Abbildungen verständlichen, mikroskopischen Beschreibungen der anatomischen Struktur überbürdet, sondern nur da berücksichtigt, wo die Diagnose einer solchen Stütze bedurfte.

Was die obsolet gewordenen Artikel betrifft, so hat der Autor oft und entschieden hervorgehoben, dass eine bessere Beachtung vieler noth thue. Fängt doch, um nur Eines zu erwähnen, die früher gebräuchliche, seither ganz vernachlässigte Convallaria majalis L. (Maiblume) erst in jüngster Zeit wieder an, von der Aufmerksamkeit der Aerzte gewürdigt zu werden.

Ein nicht hoch genug zu schätzender Vorzug des Werkes ist, dass dasselbe (mit Ausnahme des Artikels „Chinarinden", welchen man der bewährten Feder des Herrn Prof. Dr. A. Garcke in Berlin verdankt.) aus Einem

Gusse hervorgegangen ist, indem alle übrigen Artikel von Herrn Prof. Dr. Wittstein bearbeitet sind, wodurch an gleichmässiger Behandlungsweise kaum etwas zu wünschen übrig bleibt. So kurz Cortex Chinae in der editio altera der Pharmacopoea Germanica weggekommen ist, so wenig wird man behaupten wollen, dass die 24 enggedruckte Grossoktavseiten einnehmende Garcke'sche Abhandlung über die Chinarinden in diesem Werke nicht gerechtfertigt wäre. Behaupten diese Rinden doch auch als Medikamente den ersten Platz in der Heilkunde. Wenn wir den zweitnächsten Rang dem Opium einzuräumen nicht zögern, so steht damit im vollen Einklang der Umfang des Artikels Opium-Mohn, welcher 16 Seiten umfasst und in dieser Ausdehnung, wie es auch ganz selbstverständlich ist, von anderen Artikeln bei weitem nicht erreicht wird. Er zerfällt in 3 Abschnitte: Frucht, Same und Milchsaft (Opium), auf welches letztere grosse Sorgfalt verwendet ist, so dass man die Abhandlung darüber als eine meisterhafte bezeichnen muss. Andere grössere, ebenso umsichtig bearbeitete Artikel sind z. B. Brechwurzel, Eisenhut, Fingerhut, bei dem Schmiedeberg's chemische und toxikologische Forschungen Anführung verdient hätten, Galläpfel, Gummi, Gutta Percha, Kaffeebaum, Kakao, Kautschuk, Kopaivabalsam, Kopal, Lackharz, Mannaesche, Mutterkorn, Myrobalanen, Nelkenbaum, Orange, Perubalsam, Ratanhia, Rhabarber, Sago etc.

Jeder Artikel bildet ein geschlossenes Ganzes, so dass Alles, was von einer Pflanze zu berücksichtigen ist, sich in einem einzigen Artikel findet. Wurzel, Kraut und Frucht des Fenchels z. B. liegen nicht in drei Artikeln auseinander, sondern finden sich in einem Artikel unter Fenchel.

Jeder Artikel enthält A, in der Ueberschrift:

1) den deutschen Hauptnamen und dessen Synonyme,
2) den officinellen Namen nebst Synonymen,
3) den systematischen Namen nebst Synonymen,
4) die Stellung im natürlichen und Sexualsystem.

Als natürliches System ist das Karsten'sche zur Richtschnur genommen. — B im Texte: 1) die Lebensdauer der Pflanze, ob ein-, zwei-, mehrjährig, strauch- oder baumartig; 2) die botanische Beschreibung, wenigstens soweit, um sich davon ein äusseres klares Bild zu machen; 3) Vorkommen und Vaterland; 4) Beschreibung der gebräuchlichen Theile; 5) die wesentlichen Bestandtheile, wobei auch jedesmal hervorgehoben, welches der Hauptbestandtheil; ferner ob die Droge vollständig oder unvollständig oder noch gar nicht chemisch untersucht, während das specielle Chemische der Bestandtheile in das Gebiet der Chemie verwiesen ist; 6) Verwechselungen und Verfälschungen; 7) Anwendung; 8) Geschichtliches und Etymologisches.

Der Leser hat bald die Ueberzeugung gewonnen, dass der Autor der gesammten Literatur bis in die neueste Zeit gefolgt ist.

Nachdem die eigenthümlichen und grossen Vorzüge des Werkes betont worden sind, erübrigt noch, der soliden äusseren Ausstattung und des korrekten Druckes lobend zu gedenken.

Nördlingen, 31. Januar 1883. *Frickhinger.*

Das Weltall und seine Entwickelung. Darlegung der neuesten Ergebnisse der kosmologischen Forschung von E. F. Theodor Moldenhauer. Des zweiten Bandes zehnte Lieferung (Schluss). Köln 1882. Verlag von E. H. Mayer.

Mit der vorliegenden Lieferung (des ganzen Werkes 18. Lieferung, à 80 Pf.) hat das früher schon besprochene Werk seinen Abschluss gefunden; der Inhalt derselben behandelt: „Perspektiven:" Die Zukunft der Erde im Lichte ihrer Constitution und ihrer Beziehungen zur Sonne. Annäherung an die

Sonne und Verlangsamung der Rotation. Erhält die Erde noch einen zweiten Mond? Die Wiedervereinigung der Planeten mit der Sonne. Der Kreislauf des Kosmos.

Dresden. *G. Hofmann.*

Handverkauf-Taxe für Apotheker. Festgestellt vom Verein der Apotheker zu Berlin. Berlin 1883. R. Gärtner's Verlagsbuchhandlung. Preis 2 Mark.

Thatsächlich ist die Berliner Handverkauftaxe nur das Schema zu einer solchen, es ist dasselbe aber sehr zweckmässig zusammengestellt, wovon der beste Beweis ist, dass es bereits in sechster Auflage erscheint. Auf Wunsch werden durch Vermittlung der Verlagshandlung die vom Verein der Apotheker Berlins festgestellten für Berlin gültigen Preise der aufgenommenen Arzneimittel, Drogen, Mineralwässer, Gefässe u. s. w. eingetragen und kostet ein solcher Gestalt vervollständigtes Exemplar der Taxe 3 Mark 50 Pf. — Für die Taxe wurde bereits die Nomenclatur der Pharmac. German. ed. II. acceptirt.

Dresden. *G. Hofmann.*

Encyklopädie der Naturwissenschaften, herausgegeben von Prof. Dr. G. Jäger etc. Zweite Abtheilung, 3. Lieferung enthält: Handwörterbuch der Chemie. Erste Lieferung. Breslau, Eduard Trewendt, 1882. 128 S. in gr. 8.

Inhalt: Titel. Vorwort. Artikel „Absorption" — „Affinität." (S. 1—128.)

Vorliegendes von Prof. Dr. Ladenburg unter Mitwirkung zahlreicher Chemiker herausgegebenes Handwörterbuch der Chemie soll, nach des Verf. Plan, kein Lexikon im gewöhnlichen Sinne des Worts, sondern ein brauchbares Nachschlagebuch für den Chemiker werden, welches aus einer verhältnissmässig kleineren Zahl grösserer Artikel bestehen soll, die alphabetisch geordnet und durch Holzschnitte erläutert sind. Es wird beabsichtigt, eine möglichst kurze aber annähernd vollständige Mittheilung des Thatsächlichen aus dem Gebiete der reinen Chemie zu geben. Ausserdem sind die theoretische und physikalische Chemie eingehend behandelt, während von der physiologischen und technischen Chemie nur die wichtigsten Kapitel zugelassen werden können.

Die Artikel der anorganischen Chemie tragen die Namen der Elemente, welche sie nebst ihren Verbindungen behandeln. Was die letzteren betrifft, so sind diejenigen Körper, welche gleichzeitig Metalloïde und Metalle enthalten, bei den Metallen besprochen, diejenigen Substanzen, welche aus mehreren Metallen resp. mehreren Metalloïden bestehen, bei demjenigen Metall resp. Metalloïd untergebracht, welches im Alphabet und in diesem Werke später behandelt wird. Ausnahmen machen hiervon nur Sauerstoff- und Wasserstoffverbindungen, welche bei dem sonst noch vorkommenden Element besprochen werden, während die nur aus Sauerstoff und Wasserstoff bestehenden Verbindungen bei dem letzteren behandelt sind.

Die Kohlenstoffverbindungen bilden den Inhalt der Artikel der organischen Chemie, doch sind Kohlensäure, Thiokohlensäure, Amidokohlensäure bei Kohlenstoff besprochen.

Die Artikel über organische Verbindungen zerfallen hauptsächlich in 3 Kategorien:

1) in solche, welche die wichtigsten Kohlenwasserstoffe und deren Abkömmlinge behandeln, wie Methylverbindungen, Aethylverbindungen etc., Aethylen und Derivate etc., Benzol, Naphtalin, Anthracen, Diphenylverbindungen etc.

2) in solche, welche einzelne besonders wichtige Verbindungen und deren Derivate enthalten, wie Ameisensäure, Anilin, Essigsäure, Glycerin, Harnsäure etc.

3) in solche, welche die allgemeinen Eigenschaften ganzer Körpergruppen sowie diejenigen Glieder derselben behandeln, welche nicht unter 1 und 2 besprochen werden, z. B. Aldehyde, Alkohole, Alkaloïde, Alkoholsäuren, Azoverbindungen, Chinone etc.

Bezüglich der Vertheilung der Körper in diese Artikel hat Verf. folgende Regeln als im Allgemeinen maassgebend aufgestellt:

1) Verbindungen, welche aus organischen und anorganischen Gruppen bestehend angesehen werden können, werden bei den betreffenden organischen Körpern behandelt. Z. B. die Salze organischer Säuren bei diesen, die metallorganischen Radikale bei den Kohlenwasserstoffen u. s. w.

2) Verbindungen, welche gleichzeitig Fett- und aromatische Gruppen enthalten, werden bei den letzteren besprochen, so Hippursäure bei Benzoësäure, Zimmtsäureäthylester bei Zimmtsäure, Essigsäure-Phenylester bei Phenol, Phenylharnstoff bei Anilin u. s. w.

3) Verbindungen, welche aus mehreren Radikalen der Fett-, resp. der aromatischen Gruppe bestehen, sind bei derjenigen Verbindung beschrieben, welche zu einer höheren Ordnung gerechnet wird. Es sind dazu folgende Ordnungen eingeführt:

1) Alkohole, 2) Säuren, 3) Kohlenwasserstoffe, 4) Amine, 5) Aldehyde, 6) Ketone, 7) Azoverbindungen, 8) Diazoverbindungen, 9) Alkaloïde, 10) Kohlenhydrate.

4) Verbindungen, welche aus mehreren Körpern derselben Ordnung entstehen, sind bei der Verbindung behandelt, welche eine höhere Atomicität besitzt, und wenn diese gleich ist, bei der, welche im Alphabet später steht.

Die analytische Chemie ist soweit als thunlich in dem Artikel Analyse besprochen. Einzelnes findet sich auch bei betreffenden Elementen. Die theoretische, physikalische, physiologische und technische Chemie sollen in möglichst wenigen, grösseren Artikeln besprochen werden.

In vorliegender erster Lieferung sind nun folgende Artikel mehr oder weniger ausführlich behandelt worden: Absorption, von Prof. Dr. E. Wiedemann; Acetessigester, von Dr. Rügheimer; Acetylene, von Prof. Dr. V. von Richter; Aepfelsäure, von Dr. Rügheimer; Aërobien und Anaërobien, von Prof. Dr. E. Drechsel; Aether und Ester, von Prof. Dr. V. von Richter; Aethylbenzol von Prof. Dr. O. Jacobsen; Aethylen und Derivate, von Dr. Emmerling; Aethylverbindungen, von Dr. Emmerling; Affinität (wird in der nächsten Lieferung zu Ende geführt.)

Die grosse Zahl namhafter Mitarbeiter bürgt dafür, dass auch diese Abtheilung der Encyklopädie ihren Herausgebern zur Ehre gereichen wird.

Die zweite Abtheilung, 4. Lieferung, enthält: Handwörterbuch der Pharmakognosie des Pflanzenreichs. Zweite Lieferung. Breslau. Eduard Trewendt, 1882. 144 S. in gr. 8.

Vorliegende Lieferung reicht von „Chinawurzel" bis „Gundelrebe." Auch dieses Heft zeichnet sich durch grosse Gründlichkeit und Vielseitigkeit seines Inhaltes aus, dem Pharmacognosten, Botaniker, Chemiker, Mediciner,

Etymologen und Historiker eine Fülle des Interessanten bietend. Für den Pharmaceuten dürften wohl die Artikel Zimmt, Eisenhut, Enzian, Faulbaum, Fingerhut, Galläpfel, Granatbaum, Guajakbaum, Gummi, durch ihre erschöpfende Behandlung von besonderem Werthe sein.

Die 5. Lieferung, enthält: Handwörterbuch der Mineralogie, Geologie und Paläontologie. Zweite Lieferung. Breslau, Eduard Trewendt 1882. 144 S. in gr. 8.

Inhalt: Chemische Processe in der Geologie (Schluss). Cohäsion oder Cohäsions-Eigenschaften der Minerale. Die Continente. Crustaceen. Die Deltabildungen. Devonisches System. Dimorphismus. Echinodermen. Edelsteine. Der Erdball als Ganzes und seine Beschaffenheit.

Unter diesen interessanten Abhandlungen sind es besonders zwei, die uns ganz besonders angezogen haben: „Die Continente“ und „Die Deltabildungen“, beide aus der Feder des Prof. Dr. von Lasaulx.

Die in ersterer Arbeit erörterten Betrachtungen, welche unter Anderem äusserst interessante Entdeckungen F. von Richthofen's, des berühmten Erforschers China's, zur Kenntnis bringen, resümirt Verf. in folgende kurze Sätze:

1) Die nördlichen und südlichen Continentalmassen sind durch eine Depressionszone getrennt, deren dynamische Bedeutung auch durch die ihr folgenden vulkanischen Erscheinungen charakterisirt ist.

2) Die centralen Theile der Continente sind im Allgemeinen schon in den frühesten geologischen Zeiten vorgebildet gewesen.

3) Die Continente stellen in diesen centralen, ältesten Theilen Mulden mit gehobenen Rändern dar, die z. Th. noch jetzt abflusslose Becken sind.

4) Der höchste Rand derselben liegt dem breitesten Ocean zugewendet.

5) Ausserhalb der alten centralen Mulden ligen die dem grössten Wechsel unterworfenen peripherischen Theile. Den eigentlich centralen Theilen wohnt im Gegensatze zu jenen eine gewisse Constanz inne. Die Veränderungen der äusseren Glieder erfolgen im Grossen und Ganzen parallel den alten Muldenrändern und sind jedenfalls in ihrem Verlaufe durch diese bedingt.

6) Die Veränderungen der continentalen Conturen werden entweder durch allgemeine, alle Continente gleichmässig betreffende und abwechselnde Vorgänge bewirkt: säculare Erhebung und Senkung; oder sind die Folge localer zerstörender oder neubildender Wirkungen.

In seiner Abhandlung über „Deltabildungen“ drückt Verf. das Gesetz der Deltabildung in allgemeinster Fassung und Kürze so aus:

„Alle Flüsse lagern vor ihren Mündungen Sedimente ab, deren Gestaltung, Anordnung und Beschaffenheit durch locale Einflüsse sehr verschieden werden kann. In den ersten Phasen sind alle Ablagerungen dieser Art latent, d. h. vom Meere oder aufnehmenden Wasser bedeckt. Ob sie aus der Phase latenten Bestehens in die des eigentlichen, sichtbaren Delta's übergehen, das hängt in erster Linie davon ab, ob die Küste in auf- oder abwärts gerichteter Bewegung begriffen ist. Einsinkende Küsten oder aufsteigendes Meeresniveau gestatten nur die Bildung latenter Alluvionen; an Stelle sichtbarer Delta's erscheinen hier die trichterförmig erweiterten Flussmündungen oder Aestuarien, daher mit Recht auch als negative Delta's bezeichnet. Sichtbare oder positive Delta's sind nur an aufsteigenden Küsten d. h. mit sinkendem Meeresniveau möglich.“

Zweite Abtheilung, 6. Lieferung enthält: Handwörterbuch der Chemie. Zweite Lieferung. Breslau, Eduard Trewendt, 1882. 144 S. in gr. 8.

Nachdem der Artikel „Affinität“ zu Ende geführt worden, verbreitet sich vorliegende 2. Lief. über „Aggregatzustandsänderungen“, „Aldehyde“, „Aldehydine“, „Alkalien“ „Alkalimetrie“ und den ersten Theil des umfangreichen Artikels „Alkaloïde.“ Letztere Arbeit, von Jacobsen in Rostock verfasst, wollen wir, bei ihrer hohen Bedeutung für die Pharmacie, wenigstens ihrem Hauptinhalte nach skizziren. Unter „Alkaloïden“ will Verf. nur diejenigen Pflanzenbasen hier besprechen, welche entweder ausschliesslich, oder doch zuerst aus Pflanzen gewonnen worden sind. Geschichte, Vorkommen, Darstellung, Eigenschaften, Zusammensetzung, Constitution und chemisches Verhalten werden in kurzen Umrissen behandelt, eine ausführlichere Besprechung wird dem gerichtlich chemischen Nachweis gewidmet. Es werden alsdann die einzelnen Alkaloïde, nach den sie liefernden Pflanzenfamilien geordnet, beschrieben, nach ihrem Vorkommen, ihrer Zusammensetzung, ihrer Darstellung, ihren Eigenschaften, Reactionen und ihren wichtigsten Verbindungen, und zwar folgende: Aus der Familie der Pilze: Muscarin, Ergotin und Ecbolin, Ergotinin; aus den Lycopodiaceen: Lycopodin; aus den Colchicaceen: Colchicin, Veratrin, Cevadillin, Sabadillin, Sabatrin, Jervin, Veratroidin, Veratralbin, Rubijervin, Pseudojervin; aus den Coniferen: Taxin; aus den Piperaceen: Piperin, Piperidin, Chavicin; aus den Urticaceen: Lupulin, Cannabinin; aus den Euphorbiaceen: Buxin, Parabuxin, Ricinin; aus den Chenopodiaceen: Chenopodin, Betaïn; aus den Laurineen: Nectandrin; aus den Monimiaceen: Atherospermin, Boldin; aus den Compositen: Anthemin (?), Eupatorin (?), Baccarin (?); aus den Lobeliaceen: Lobelin; aus den Rubiaceen: China-Alkaloïde, und zwar Chinin, Cinchonin, Conchinin (Chinidin).

Zweite Abtheilung, 7. Lieferung, enthält: Handwörterbuch der Pharmakognosie des Pflanzenreichs. Dritte Lieferung. Breslau, Eduard Trewendt, 1882. 144 S. in gr. 8.

Vorliegende Lieferung reicht vom Artikel „Gurgunbalsam“ bis „Kornblume“ und bringt des Interessanten und Lehrreichen viel, wovon wir beispielsweise hervorheben die Artikel: Gutta Percha, Jaborandi, Kaffeebaum, Kakao, Kampher, Kautschuk, Kino, Kolumbowurzel, Kopaivabalsam u. s. w. Neu war uns, was Verf. bezüglich der „Hundspetersilie“, Aethusa Cynapium L., sagt: „Die früher allgemein verbreitete Meinung, dass diese Pflanze giftige Eigenschaften besitze, hat in jüngster Zeit Harlay widerlegt.“

Die Redaction des Handwörterbuchs der Zoologie, Anthropologie und Ethnologie, welches mit dem bereits vollständig erschienenen Handbuch der Mathematik und dem rasch seiner Vollendung entgegengehenden Handbuch der Botanik, die erste Abtheilung der Encyklopädie der Naturwissenschaften bildet, ist übrigens kürzlich in andere Hände übergegangen, nachdem der bisherige Herausgeber, Prof. Dr. Gustav Jäger, wegen Ueberhäufung mit Berufsarbeiten zurückgetreten war. An seine Stelle ist, wie die Verlagsbuchhandlung mittheilt, Dr. Reichenow in Berlin gewonnen worden. Auch dieser Theil des grossen Werkes wird nun voraussichtlich schneller zum Abschluss gebracht werden.

Die Erste Abtheilung, 30. Lieferung, enthält: Handbuch der Botanik. Elfte Lieferung. Breslau, Eduard Trewendt, 1882, 150 S. in gr. 8.

Inhalt der 30. Lieferung: Fortsetzung des Handbuchs der Botanik: „Die physiologischen Leistungen der Pflanzengewebe“ von Dr. G. Haberlandt. (Seite 557—694.) Holzschnitt-Register“ (S. 695—696.) „Namen- und Sach-Register„ (S. 697 u. ff.) „Inhaltsverzeichniss.“

In dieser mit Sorgfalt und Gründlichkeit ausgeführten und durch vorzügliche Abbildungen erläuterten Abhandlung verbreitet sich Verf., nach vorausgeschickter Einleitung, über das Hautsystem, das mechanische System und das Ernährungssystem. Eine Fülle von scharfsinnigen Beobachtungen des Verf., unter gewissenhafter Benutzung der neuesten Resultate anderer Forscher.

Mit vorliegender Lieferung ist nun auch der zweite Band des „Handbuchs der Botanik“ zum Abschluss gebracht. Indem wir das Ganze nochmals überblicken, können wir nicht umhin, ein fachmännisches Urtheil auszugsweise hier wieder zu geben, welches Prof. Jul. Wiesner in Wien über dieses botanische Handbuch gefällt hat.

...... „Nach reiflicher Erwägung muss man wohl dem Herausgeber zustimmen, dass er von dem gewöhnlichen Plane eines Handbuches abgegangen ist. Denn bei der grossen Zahl der Mitarbeiter würde ein strenges Einhalten des Planes, namentlich aber ein genaues Ineinandergreifen der Theile doch nicht möglich gewesen sein. Durch die zwanglose Anordnung des Stoffes ergeben sich aber zwei grosse Vortheile: die Eigenart des Autors kann in jeder Abhandlung zum vollen Ausdruck gelangen und die Herausgabe des ganzen Werkes wird unter solchen Umständen nur gefördert, was bei einem derartigen Unternehmen nicht hoch genug angeschlagen werden kann.“

.... „Fast jeder Theil des Werkes enthält Neues: neue Beobachtungen und auch neue Auffassungen, so dass dieses Buch für den Fachmann unentbehrlich sein wird.

Die Form, in welche die einzelnen Essays gebracht werden, ist durchwegs ansprechend, für jeden naturwissenschaftlich Gebildeten vollkommen verständlich, einzelne Abhandlungen, z. B. Drude's „Morphologie der Phanerogamen“ geradezu meisterhaft durchgeführt, und die Abwechselung, welche die verschiedene Schreibweise der Autoren mit sich bringt, wirkt bei der Lektüre nur wohlthuend.“ ......

A. Geheeb.

Halle a. S., Buchdruckerei des Waisenhauses.

C. Bücherschau.

Von dieser Zeitschrift erscheint monatlich ein Heft von 5 Bogen. Zwölf Hefte bilden einen Band. Ladenpreis für den Jahrgang 18 Reichsmark.

Empfangsanzeige.

Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft 1, 2.
Repertor. für analytische Chemie 2, 3.
Chemikerzeitung 7—14.
Pharmaceut. Centralanzeiger 4—7.
- Centralhalle 4—7.
Industrieblätter von Jacobsen 4—7.
Apothekerzeitung 2—6.
Centralblatt f. Agriculturchemie 1.
Zeitschrift für physiolog. Chemie 1, 2.
Pharmaceut. Zeitschrift für Russland 2—5.
Zeitschrift des Allg. Oestr. Apothekerver. 3—5.
L'Union pharmaceutique 10—12. 1, 2.
Annal. de Chimie et Physic. Dec., Jan.
Journal de Pharmacie et de Chimie 2.
Bulletin de la société chimique 2, 3.
Repert. de Pharmacie par Lebaigue 2.
Journ. de Pharmacie d'Anvers 1.
The pharmaceut. Journ. and Transact. 657—61.
- Chimist and Druggist 1.
American Journ. of Pharmacie 1.
New Remedies of Materia medica 1.
Deutsch-Amerikan. Apothekerzeitung 21, 22.
L'Orosi 1.
Therapeutic. Gazette 11, 12.
Rivista chimica Medica e Farmaceutica 1.
Pharmaceut. Post 5—8.
Correspond.-Blatt deutscher Mineralwasserfabr. 1, 2.
The Quinologist 1.
Aerztliches Intellig.-Blatt für Baiern 1—3.
Löbisch's Medicinische Rundschau 1.
Iris 1882.
Rundschau 1.
Zeitschrift d. landw. Centralver. d. Prov. Sachsen 1.
Podwissotzki, Lippia Mexicana.
Schmidt, pharmaceut. Chemie II. 3.
Karsten, deutsche Flora 10.
New-Idea 1.
Pharmaceut. Rundschau. New-York 1, 2.
Journ. de Pharmacie d'Alsace-Lorraine 1, 2.
Year-Book of Pharmacie 1882.
Nieuw Tijdschrift voor de Pharmacie 1, 2.
Hager's Untersuchungen 5.
- pharmaceut. Praxis, Ergänz. Band 12.
Encyclopädie der Naturw. I. 31. II. 10, 11.
Gemeinnützige Wochenschrift 3—6.

Jena, den 22. Februar 1883. *E. R.*

Halle a. S., Buchdruckerei des Waisenhauses.

ARCHIV

DER

PHARMACIE.

Zeitschrift

des

Deutschen Apotheker-Vereins.

10. Jahrgang.

Bd. 221, Hft. 3.
(Dritte Reihe. Bd. 21. Hft. 3.)

Herausgegeben vom Vereins-Vorstande unter Redaction

von

E. Reichardt.

März.
Mit Beiblatt No. 3,
enthaltend die Bekanntmachungen des Vorstandes.

Im Selbstverlage des Vereins.

In Commission der Buchhandlung des Waisenhauses in Halle a/S.

1883.

Nachricht.

Es wird gebeten, alle Beiträge für das Archiv an den Redacteur desselben, Hrn. Professor Dr. E. Reichardt in Jena, alle die Verwaltung des Archivs und die Mitgliederliste betreffenden Nachrichten an die „Archiv-Verwaltung“ z. Z. Hrn. Med. Ass. Pusch in Dessau einzusenden.

Inhalt.

A. Originalmittheilungen.

B. Monatsbericht.

ARCHIV DER PHARMACIE.

21. Band, 3. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Mittheilungen aus dem Universitäts-Laboratorium zu Halle a/S.

Von Prof. Ernst Schmidt.

III. Ueber das Laserpitin.

Nach Versuchen von Dr. Richard Külz.

Die nachstehenden Untersuchungen über das Laserpitin, den Bitterstoff der weissen Enzianwurzel (Laserpitium latifolium) sind auf Veranlassung des Referenten unternommen worden, einestheils um die bisher ziemlich lückenhafte Kenntniss dieses Körpers zu ergänzen, anderentheils um zu ermitteln, ob die in den Wurzeln gewisser Umbelliferen sich findenden Bitterstoffe, das Peucedanin, Athamanthin, Ostruthin und Laserpitin, als Verbindungen, welche von einander nahstehenden Pflanzen erzeugt werden, auch in chemischer Beziehung eine gewisse Verwandtschaft erkennen lassen. Haben auch die nach letzterer Richtung mit dem Laserpitin angestellten Versuche vorläufig meist nur zu negativen Resultaten geführt, so sind doch die nachstehenden Notizen über die Darstellung, die Eigenschaften, die Zusammensetzung und die Zersetzungsproducte jenes Bitterstoffes vielleicht geeignet die bisherigen Kenntnisse desselben nach verschiedenen Richtungen hin zu ergänzen.

Die einzigen Angaben, welche über das Laserpitin bisher vorliegen, rühren von A. Feldmann[1] her, welcher diesen Bitterstoff aus der weissen Enzianwurzel durch Extraction mit Alkohol isolirte und ihm auf Grund dreier, nicht gerade gut mit einander übereinstimmender Analysen die Formel $C^{24}H^{36}O^{7}$ ertheilte. Bezüglich des

1) Annal. d. Ch. 135, 236.

Verhaltens dieser Verbindung gegen Agentien theilt Feldmann mit, dass Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure auf das Laserpitin ohne Einwirkung sind, dass dagegen Kalihydrat eine Spaltung desselben in Angelicasäure und Laserol im Sinne nachstehender Gleichung bewirke:

$$C^{24}H^{36}O^{7} + H^{2}O = 2\,C^{5}H^{8}O^{2} + C^{14}H^{22}O^{4}.$$

Zur Isolirung grösserer Mengen von Laserpitin erwies sich der von Feldmann eingeschlagene Weg der Darstellung als wenig geeignet. Wesentlich günstigere Resultate wurden dagegen nach folgendem Verfahren erhalten: Je 5 Ko. der fein geschnittenen Wurzeln wurden wiederholt in der Wärme mit einer entsprechenden Menge Petroleumäther extrahirt, die filtrirten Auszüge durch Destillation von dem grössten Theile des Lösungsmittels befreit und die zurückbleibende, rothbraun gefärbte Flüssigkeit in flachen Gefässen der freiwilligen Verdunstung und Krystallisation überlassen. Nach 12 bis 24 Stunden erstarrte gewöhnlich die ganze Masse zu einem Krystallbreie, welcher durch Absaugen und durch Nachwaschen mit kaltem Petroleumäther leicht von anhaltender, harzhaltiger Mutterlauge befreit werden konnte. Der schliesslich verbleibende, gelblich-weisse, krystallinische Rückstand liess sich alsdann durch wiederholte Umkrystallisation aus siedendem Petroleumäther leicht in wohl ausgebildete Krystalle der reinen Verbindung verwandeln. Die hieran erzielte Ausbeute betrug etwa 1,5 Proc. von der Menge der angewendeten Wurzeln.

Eigenschaften und Zusammensetzung. Die Angaben, welche Feldmann über die Eigenschaften des Laserpitins macht, haben sich im Allgemeinen als vollkommen richtig herausgestellt, nicht dagegen die Daten, welche jener Chemiker über die Zusammensetzung dieses Bitterstoffes mittheilt. Das Laserpitin bildet grosse, farblose, bis zu 1 cm. lange und 0,5 cm. breite und dicke, stark glänzende Krystalle, welche nach einer freundlichen Mittheilung des Herrn Dr. O. Lüdecke dem monoklinen Systeme angehören:

Combinationen von ∞P mit OP, $\overline{P}\infty$ und $\infty \mathrm{P}\infty$.

In Wasser, in verdünnten Aetzalkalien und Säuren ist das Laserpitin unlöslich, dagegen wird es leicht von Chloroform, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff gelöst. Alkohol nimmt es bei gewöhnlicher Temperatur in wesentlich geringerer Menge auf als die erwähnten Lösungsmittel; Petroleumäther vermag sogar nur in der Kochhitze einigermaassen beträchtliche Mengen davon zu lösen. Letz-

tere beiden Lösungsmittel eignen sich daher besonders zur Umkrystallisation des Laserpitins. Eisessig, rauchende Salpetersäure und concentrirte Schwefelsäure lösen den Bitterstoff zwar auf, jedoch nur unter mehr oder minder tief greifender Zersetzung. Concentrirte Schwefelsäure ruft hierbei, wie bereits Feldmann beobachtete, eine intensive Purpurfärbung hervor. Auch bei längerem Kochen mit starker Salzsäure oder bei der Behandlung mit alkoholischen Lösungen von Kalihydrat oder Barythydrat resultiren Flüssigkeiten, welche mehr oder minder intensivroth gefärbt sind. Das Laserpitin enthält kein Krystallwasser; es schmilzt bei 118° C. (nach Feldmann bei 114° C.) Mit vielen anderen Bitterstoffen theilt es die Eigenthümlichkeit schwer verbrennlich zu sein und in Folge dessen bei den Elementaranalysen graphitartige, schwer zu oxydirende Kohle abzuscheiden. Die Analysen des bei 100° C. getrockneten Laserpitins ergaben folgende Zahlen:

A. Verbrennungen im geschlossenen Rohre mit einem Gemische von Kupferoxyd und chromsaurem Blei:

1)	0,2375 g. Substanz	lieferte	0,592 g. CO^2	und 0,1997 g. H^2O.
2)	0,2728 -	-	0,6808 - -	- 0,2160 - -
3)	0,2372 -	-	0,5877 - -	- 0,1953 - -
4)	0,2523 -	-	0,6216 - -	- 0,2016 - -
5)	0,2560 -	-	0,6298 - -	- 0,2151 - -
6)	0,2367 -	-	0,5820 - -	- 0,1970 - -
7)	0,2740 -	-	0,6748 - -	- 0,2246 - -
8)	0,2779 -	-	0,6880 - -	- 0,2196 - -
9)	0,2150 -	-	0,5300 - -	- 0,1683 - -
10)	0,1950 -	-	0,4770 - -	- 0,1530 - -
11)	0,2228 -	-	0,5530 - -	- 0,1790 - -

B. Verbrennungen im offnen Rohre im Sauerstoffstrome:

12)	0,2120 g. Substanz	lieferte	0,5236 g. CO^2	und 0,1693 g. H^2O.
13)	0,2300 -	-	0,5678 - -	- 0,1780 - -
14)	0,2102 -	-	0,5151 - -	- 0,1650 - -

	Berechnet für $C^{15}H^{22}O^4$	Gefunden 1.	2.	3.	4.	5.
C	67,67	67,98	68,06	67,57	67,10	67,19
H	8,27	9,34	9,02	9,15	9,33	8,88

	6.	7.	8.	9.	10.	11.
C	67,06	67,17	67,52	67,23	67,71	67,68
H	9,25	9,09	8,78	8,69	8,72	8,93

	12.	13.	14.
C	67,36	67,33	66,83
H	8,82	8,60	8,72.

Andere Analysen, bei denen eine Spur graphitartiger Kohle im Verbrennungsrohre zurückgeblieben war, ergaben im Mittel 66,50 Proc. C. und 8,55 Proc. H. Unter Berücksichtigung des Umstandes, dass bei den Analysen im geschlossenen Rohre der Wasserstoffgehalt gewöhnlich beträchtlich zu hoch gefunden wird und in Erwägung der Daten, welche bei den Analysen der Derivate des Laserpitins ermittelt wurden, ergiebt sich als wahrscheinlichste Formel dieses Bitterstoffs $C^{15}H^{22}O^{4}$, ein Ausdruck, der durch die Analyse des essigsauren Salzes, sowie durch die Substitutions- und Zersetzungsproducte eine Bestätigung findet. Feldmann fand bei seinen Analysen nur 65,79, 65,95 und 66,34 Proc. C und 8,42 8,30 und 8,44 Proc. H, während die von ihm acceptirte Formel $C^{24}H^{36}O^{7}$ 66,05 Proc. C und 8,26 Proc. H erfordert.

Salze. Ueber salzartige Verbindungen des Laserpitins liegen bisher keinerlei Angaben vor. Die Versuche, diesen Bitterstoff, entsprechend dem Ostruthin, mit Salzsäure und Bromwasserstoffsäure zu verbinden, führten nur zu negativen Resultaten, dagegen gelang es sehr leicht eine Verbindung des Laserpitins mit Essigsäure zu isoliren. Behufs Darstellung derselben genügt es, reines Laserpitin in der Wärme in Eisessig zu lösen und die Lösung der Krystallisation zu überlassen. Je nach der Concentration der Flüssigkeit scheidet sich das gebildete Acetat in feinen, farblosen, seidenglänzenden Nadeln oder in grossen, säulenförmigen Krystallen aus. Gegen Lösungsmittel verhält es sich dem Laserpitin sehr ähnlich. Die Beständigkeit der Verbindung ist nur eine sehr geringe; schon nach kurzem Liegen an der Luft verlieren die Krystalle unter Abgabe von Essigsäure ihre Durchsichtigkeit. Die Analyse des Laserpitinacetats, herrührend von verschiedenen Darstellungen, lieferte folgende Zahlen:

1) 0,214 g. Substanz ergab 0,4920 g. CO^2 und 0,1575 g. H^2O.
2) 0,229 - - - 0,5293 - - - 0,1720 - -
3) 0,2314 - - - 0,5323 - - - 0,171 - -
4) 0,2147 - - - 0,4924 - - - 0,1589 - -

Berechnet für		Gefunden			
$C^{15}H^{22}O^4 . C^2H^4O^2$		1.	2.	3.	4.
C	62,56	62,71	62,62	62,75	62,55
H	7,97	8,18	8,34	8,21	8,23.

Mit der Formel $C^{15}H^{22}O^4 . C^2H^4O^2$ stehen auch die directen Essigsäurebestimmungen, ausgeführt durch Kochen des Laserpitinacetats mit Magnesiamilch und Ermitteln der Menge des in Lösung gegangenen Magnesiumacetats, ziemlich im Einklang.

0,235 g. Substanz lieferten hierbei 0,0447 g. $Mg^2P^2O^7$.
0,252 - - - - 0,0471 - -
0,725 - - - - 0,130 - -

Berechnet für		Gefunden		
$C^{15}H^{22}O^4 . C^2H^4O^2$		1.	2.	3.
$C^2H^4O^2$	18,40	20,55	20,19	19,32.

Sonderbarer Weise stimmen die vorstehenden, für den Gehalt an Essigsäure gefundenen Daten, nicht mit den Werthen überein, welche bei dem Trocknen des Laserpitinacetats bei 100° als Gewichtsverlust ermittelt wurden. Letzterer betrug im Mittel 11,40 Proc., wogegen es, unter der Annahme, dass das Laserpitinacetat bei 100° C. seinen Gesammtgehalt an Essigsäure abgiebt, 18,40 Proc. betragen musste. Da die Analysen des bei 100° C. bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Laserpitinacetats auch Zahlen lieferten, welche in der Mitte stehen zwischen den von den Formeln $C^{15}H^{22}O^4$ und $C^{15}H^{22}O^4 . C^2H^4O^2$ verlangten, so gewinnt es den Anschein, als ob ein Theil der Essigsäure, selbst beim Trocknen bei 100° C., von jener Verbindung zurückgehalten werde.

Acetyllaserpitin. Die Versuche Acetylgruppen, durch Einwirkung von Acetylchlorid oder von Essigsäureanhydrid, in das Molecül des Laserpitins einzuführen, waren nur von negativem Erfolge begleitet, da in beiden Fällen braune, harzartige, nicht zu reinigende Massen resultirten. Wesentlich günstiger gestaltete sich das Resultat bei der gleichzeitigen Einwirkung von Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat. Erhitzt man ein inniges Gemisch von gleichen Theilen Laserpitin und Natriumacetat $^1/_2$ Stunde lang am Rückflusskühler mit einem Ueberschusse von Essigsäureanhydrid, so resultirt das acetylirte Product nach dem Auswaschen mit heissem Wasser zunächst zwar auch nur als eine klebrige Masse, jedoch erstarrt dieselbe sehr bald zu einem amorphen, festen Kör-

per, der durch Auflösen in Eisessig und Stehenlassen der Lösung über Aetzkalk sich leicht in wohlausgebildete Krystalle überführen lässt. Das Acetyllaserpitin krystallisirt in kurzen, dicken, farblosen, durchsichtigen Nadeln, welche sich nicht in Wasser, wohl aber in Eisessig, Alkohol, Aether und Chloroform lösen. Der Schmelzpunkt des bei 100° C. getrockneten Productes wurde bei 113° C. gefunden; die Analysen desselben lieferten Zahlen, welche mit der Formel eines Monoacetyllaserpitins: $C^{15}H^{21}(C^2H^3O)O^4$, übereinstimmen. Die Ermittelung des Acetylgehaltes ist nach der Methode von Schiff, durch Auskochen der Verbindung mit Magnesiamilch und Bestimmen des gebildeten Magnesiumacetats, zur Ausführung gebracht.

1) 0,2234 g. Substanz lieferten 0,5405 g. CO^2 und 0,1662 g. H^2O.
2) 0,2157 - - - 0,5224 - - - 0,1628 - -
3) 0,274 - - - 0,048 - $Mg^2P^2O^7$.
4) 0,201 - - - 0,036 - -

	Berechnet für $C^{15}H^{21}(C^2H^3O)O^4$	Gefunden 1.	2.	3.	4.
C	66,23	65,98	66,05	—	—
H	7,79	8,26	8,39	—	—
C^2H^3O	13,96	—	—	13,58	13,43.

Nitrolaserpitin. Bezüglich des Verhaltens von Laserpitin gegen Salpetersäure macht Feldmann nur die Angabe, dass dieser Bitterstoff von rauchender Salpetersäure gelöst werde, und dass Wasser aus letzterer Lösung einen weissen Niederschlag abscheide. Ueber die Natur dieses weissen Niederschlags ist jedoch nichts Näheres bekannt. Trägt man Laserpitin in grösserer Menge in rothe, rauchende Salpetersäure ein, so löst es sich darin unter lebhafter Wärmeentwickelung und heftigem Brausen leicht auf. Gleichzeitig werden grosse Mengen von Kohlensäureanhydrid und von nitrosen Gasen entwickelt. Fügt man alsdann zu der auf diese Weise erzielten Lösung Wasser zu, so findet nur eine sehr geringe Abscheidung eines flockigen Niederschlags statt. Wesentlich anders gestaltet sich dagegen das Resultat, wenn durch sorgfältiges Abkühlen jede Erwärmung vermieden wird. Unter diesen Bedingungen löst sich das Laserpitin ohne bemerkenswerthe Gasentwicklung und ohne tiefer greifende Zersetzung auf. Versetzt man daher die auf letztere Weise erzielte Lösung mit Wasser, so scheiden sich reichliche Mengen eines weissen,

voluminösen Niederschlages aus, der nach sorgfältigem Auswaschen und Trocknen sich in eine weisse, amorphe, geruch- und geschmacklose Masse verwandelt. Letztere ist unlöslich in Wasser und in Petroleumäther, dagegen wird sie von Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig gelöst, ohne jedoch aus diesen Lösungsmitteln zu krystallisiren. Der Schmelzpunkt der Masse lässt sich nicht scharf bestimmen, da sie bei 100° C. zusammensintert, dann anfängt allmählich zu schmelzen, und sich bei 115° C. vollständig verflüssigt.

Die Analysen, welche von Producten verschiedener Darstellung ausgeführt wurden, lieferten nach dem sorgfältigen Trocknen derselben über Schwefelsäure und Aetzkalk Zahlen, die unter Berücksichtigung der amorphen Beschaffenheit der Verbindung mit der Formel $C^{15}H^{20}(NO^2)^2O^4 + H^2O$ ziemlich gut übereinstimmen:

1) 0,205 g. Subst. ergab 0,3567 g. CO^2 u. 0,123 g. H^2O.
2) 0,231 - - - 0,4044 - - - 0,1355 - -
3) 0,2275 - - - 0,400 - - - 0,1295 - -
4) 0,217 - - - bei 15,5° C. u. 758,9 mm. Druck 14,8 cc. N.
5) 0,3027 - - - bei 16,5° C. u. 748 mm. Druck 20,2 cc. N.

Berechnet für		Gefunden				
$C^{15}H^{20}(NO^2)^2O^4 + H^2O$		1.	2.	3.	4.	5.
C	48,13	47,46	47,75	47,95	—	—
H	5,88	6,68	6,52	6,33	—	—
N	7,49	—	—	—	8,11	7,79

Ihrem Verhalten nach scheint die Verbindung $C^{15}H^{20}(NO^2)^2O^4 + H^2O$ nicht zu den eigentlichen Nitrokörpern, sondern zur Klasse der Salpetersäureäther zu zählen. Findet die Einwirkung der Salpetersäure auf das Laserpitin bei etwas erhöhter Temperatur statt, so werden höher nitrirte Producte gebildet; wird dagegen der Bitterstoff mit Salpetersäure gekocht, so wird das Laserpitinmolecül vollständig zerstört (s. unten).

Bromlaserpitin. Fügt man zu einer Auflösung von Laserpitin in Chloroform Brom, so verschwindet die anfänglich entstandene Gelbfärbung allmählich, ohne dass dabei eine bemerkenswerthe Entwickelung von Bromwasserstoff stattfindet. Nach freiwilliger Verdunstung des Chloroforms verbleibt das bromirte Product zunächst als ein blassgelbes Harz zurück, welches erst beim Stehen über Aetzkalk allmählich zu einer weissen, aus feinen, rosettenartig gruppirten Nadeln bestehenden Masse erstarrt. Letztere ist unlöslich in

Wasser, leicht löslich dagegen in Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig. Sie schmilzt gegen 90° C. Chloroform wird von dem bromirten Producte, selbst wenn es im gepulverten Zustande längere Zeit bei 60° C. getrocknet wird, mit Hartnäckigkeit zurückgehalten. Erst beim Schmelzen der Masse findet unter Schäumen eine vollständige Abgabe des zurückgehaltenen Chloroforms statt. Die Analysen des bei 110—120° C., einer Temperatur, bei welcher noch keine Zersetzung stattfindet, getrockneten Präparats ergaben Zahlen, welche sich den von der Formel $C^{30}H^{39}Br^{5}O^{8}$ verlangten nähern:

1) 0,1977 g. Subst. lieferte 0,280 g. CO^2 u. 0,0816 g. H^2O.
2) 0,2052 - - - 0,2927 - - - 0,0923 - -
3) 0,3736 - - - 0,380 - AgBr (nach der Methode von Carius).

	Berechnet für $C^{30}H^{39}Br^{5}O^{8}$	Gefunden 1.	2.	3.
C	38,83	38,62	38,90	—
H	4,21	4,97	4,99	—
Br	43,15	—	—	43,30.

Es ist indessen wohl kaum anzunehmen, dass das analysirte Product als ein einheitlicher, der Formel $C^{30}H^{39}Br^{5}O^{8}$ entsprechender Körper anzusehen ist, sondern es liegt vielmehr die Vermuthung nahe, dass derselbe aus einem Gemenge verschiedener Bromide, vielleicht von $C^{15}H^{20}Br^{2}O^{4}$ und $C^{15}H^{19}Br^{3}O^{4}$ besteht, welche bei ihrer Leichtlöslichkeit und geringen Krystallisationsfähigkeit nicht von einander zu trennen waren. Der gegen die theoretische Menge zu hoch gefundene Wasserstoffgehalt scheint im Vereine mit dem Umstande, dass bei der Darstellung des Präparats keine erhebliche Entwickelung von Bromwasserstoff stattfand, vielleicht darauf hinzuweisen, dass nicht sämmtliche Bromatome substituirend, sondern zum Theil auch addirend mit dem Laserpitin in Reaction getreten sind.

Zersetzungs- und Spaltungsproducte des Laserpitins.

Verhalten gegen Zinkstaub und gegen Natronkalk. Das Verhalten, welches das Laserpitin bei der trocknen Destillation mit Zinkstaub und mit Natronkalk zeigt, scheint, unter Berücksichtigung der bei der Einwirkung von Kalihydrat und von Salpeter-

säure entstehenden Zersetzungsproducte, darauf hinzuweisen, dass in dem Laserpitin keine Verbindung mit geschlossenem Kohlenstoffringe, sondern mit offener Kohlenstoffkette vorliegt. In beiden Fällen resultirten theerartige, entfernt nach Aceton riechende Producte, in welchen weder Benzol, noch ein anderer aromatischer Körper nachgewiesen werden konnte. Dagegen scheint besonders in den Producten, welche bei der Destillation des Laserpitins mit Natronkalk resultiren, Aceton enthalten zu sein, wenigstens weist der Geruch des wässerigen Destillates und der Umstand, dass aus letzterem durch Zusatz von Jod-Jodkalium nicht unbeträchtliche Mengen von Jodoform gebildet werden, entschieden darauf hin.

Verhalten gegen Salzsäure. Nach den Angaben von Feldmann erleidet das Laserpitin weder in alkoholischer Lösung, noch im geschmolzenen Zustande durch Einwirkung von Chlorwasserstoffgas eine Veränderung, dagegen wird es bei längerem Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 150° C. in eine braune, harzartige Masse verwandelt. Obschon die Feldmann'schen Angaben gerade nicht zu einer Wiederholung der betreffenden Versuche einladen, so ist die Einwirkung von Salzsäure auf das Laserpitin doch, in Hinblick auf die ausserordentlich leichte Ueberführung des Peucedanins in Oreoselon, welche unter ähnlichen Bedingungen stattfindet, von Neuem, wenn auch nicht mit dem erwarteten Erfolge studirt worden. Leitet man in eine alkoholische Lösung des Laserpitins so lange trocknes Chlorwasserstoffgas ein, bis die Flüssigkeit anfängt eine gelbbraune Farbe anzunehmen, so scheidet sich bei der freiwilligen Verdunstung des erzielten Liquidums an der Oberfläche desselben eine dünne, durchsichtige, amorphe Haut einer anscheinenden Verbindung von Salzsäure mit Laserpitin ab, unter welcher, neben einzelnen braunen Flocken, sich allmählich Krystalle von unverändertem Laserpitin bilden. Wird die Einwirkung des Chlorwasserstoffgases auf alkoholische Laserpitinlösung dagegen so lange fortgesetzt, bis die Flüssigkeit eine rothbraune Farbe angenommen hat, so findet bei der freiwilligen Verdunstung keine Krystallbildung, sondern nur Abscheidung von braunen, schmierigen Massen statt, welche beim Schmelzen mit Kalihydrat jedoch noch die gleichen Zersetzungsproducte liefern wie das unveränderte Laserpitin. Eine tiefer greifende Zersetzung des Laserpitins scheint somit auch unter letzteren Bedingungen nicht stattgefunden zu haben. Eine solche, und zwar in Laserol und in Methylcrotonsäure, macht sich erst dann bemerkbar, wenn die

alkoholische Laserpitinlösung mit concentrirter Salzsäure 2 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht wird. Die gebildete Methylcrotonsäure lässt sich durch Destillation des mit Wasser verdünnten Reactionsproductes, Neutralisiren des Destillates mit Natronlauge, Eindampfen der Flüssigkeit zur Trockne und Ausschütteln des mit Schwefelsäure durchfeuchteten Rückstandes mit Aether leicht isoliren Nach freiwilliger Verdunstung des Aethers verbleibt sie in den charakteristisch geformten, bei 64° C. schmelzenden Krystallen zurück.

Verhalten gegen Schwefelsäure. Schon Feldmann berichtet, dass das Laserpitin von verdünnter Schwefelsäure, selbst bei mehrstündigem Erhitzen auf 150—250° C., nicht merklich verändert wird. Eine Einwirkung ist ebenso wenig zu constatiren, wenn das Laserpitin mit der 30fachen Menge einer dem Volum nach 1 : 5 verdünnten Schwefelsäure 3 Stunden lang gekocht wird. Bringt man dagegen das Laserpitin mit einer zur Lösung ausreichenden Menge concentrirter Schwefelsäure zusammen, so macht sich eine nicht unbeträchtliche Wärmeentwickelung und gleichzeitig auch ein Geruch nach Angelicasäure bemerkbar. Die anfänglich tief purpurroth gefärbte Flüssigkeit nimmt bei längerem Stehen, unter Abscheidung einer schwarzen, kohligen Masse, eine schmutzig braune Farbe an. Verdünnt man alsdann die Flüssigkeit mit Wasser und unterwirft sie der Destillation, so lässt sich in dem Destillate leicht in der oben angedeuteten Weise die Gegenwart der Angelicasäure nachweisen. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass das Laserpitin durch concentrirte Schwefelsäure in einer ähnlichen Weise gespalten wird wie durch Kalihydrat; von den beiden Spaltungsproducten, dem Laserol und der Angelicasäure, kann naturgemäss nur das letztere isolirt werden, während das erstere unter Verkohlung eine tiefer greifende Zersetzung erleidet.

Verhalten gegen Salpetersäure. Wie bereits im Vorstehenden erwähnt ist, kann durch Eintragen von Laserpitin in kalte rauchende Salpetersäure ein Nitroproduct dieses Bitterstoffes gewonnen werden. Wird hierbei das Reactionsproduct nicht sorgfältig abgekühlt, so tritt unter Entwickelung von Kohlensäureanhydrid und nitrosen Dämpfen eine äusserst heftige Reaction ein. Nach deren Beendigung scheiden sich beim starken Verdünnen mit Wasser nur wenige Flocken von nitrirtem Laserpitin aus, und ist auch sonst in der sauren Flüssigkeit kein weiteres Zersetzungsproduct nachweisbar. Etwas anders gestaltet sich das Resultat, wenn das Laser-

pitin nur mit verdünnter Salpetersäure gekocht wird. Erhitzt man Laserpitin am Rückflusskühler mehrere Stunden lang mit einem Gemische aus 1 Vol. Salpetersäure von 1.38 spec. Gew. und 3 Vol. Wasser zum gelinden Sieden, so schmilzt es zunächst und sammelt sich als ein öliges Liquidum auf der Oberfläche der Säure an, um sich alsdann langsam und allmählich, jedoch vollständig zu einer gelb gefärbten Flüssigkeit zu lösen. Die hierbei gebildeten Gase enthalten, abgesehen von Oxyden des Stickstoffs, als Hauptbestandtheil Kohlensäureanhydrid und in geringer Menge Cyanwasserstoff. Verdünnt man hierauf die erzielte Lösung stark mit Wasser, so scheidet sich nur eine sehr geringe Menge einer bei 118—120° C. schmelzenden Substanz aus. Entfernt man letztere, anscheinend aus nitrirtem Laserpitin bestehende Verbindung und verdunstet alsdann die Flüssigkeit zunächst im Wasserbade, schliesslich im Vacuum, so scheiden sich aus dem restirenden, syrupartigen Liquidum reichliche Mengen farbloser Krystalle aus, welche sich durch den Schmelzpunkt (100° C.), das qualitative Verhalten und die Analyse des in Wasser und Essigsäure unlöslichen Calciumsalzes als Oxalsäure kennzeichnen. Eine Bildung von Styphninsäure, wie sie unter analogen Bedingungen bei dem Peucedanin und dem Ostruthin zu beobachten ist, hat sich bei dem Laserpitin nicht constatiren lassen, ebensowenig wie das Vorhandensein irgend einer anderen, charakterisirbaren Verbindung.

Verhalten gegen Kalihydrat. Die Einwirkung von Kalihydrat auf Laserpitin ist schon von Feldmann studirt und hierbei die Spaltung dieses Bitterstoffs in Laserol und in Angelicasäure constatirt worden. Eine Wiederholung dieser Versuche erschien zur Bestätigung der im Vorstehenden aufgestellten, von den Angaben Feldmann's abweichenden Formel des Laserpitins wünschenswerth. Kocht man eine verdünnte alkoholische Lösung von 4 g. Laserpitin ½ Stunde lang am Rückflusskühler mit einer concentrirten wässerigen Auflösung von 12 g. Kalihydrat, so tritt, entsprechend den Angaben Feldmann's eine Spaltung dieses Bitterstoffes in Angelicasäure und in einen braunen, harzartigen Körper ein, welcher jedenfalls identisch ist mit der von Feldmann als Laserol bezeichneten Verbindung. Die gebildete Angelicasäure lässt sich aus dem zuvor von Alkohol befreiten, dann mit Schwefelsäure angesäuerten Reactionsproducte leicht in beträchtlicher Menge nach dem im Vorstehenden angedeuteten Verfahren isoliren. Der Schmelzpunkt dieser Säure wurde in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen anderer

Chemiker bei 15° C. gefunden, ebenso lieferte die Analyse derselben Zahlen, welche mit der Zusammensetzung der Angelicasäure gut übereinstimmen:

0,190 g. Substanz ergab 0,4185 g. CO^2 und 0,141 g. H^2O.

Berechnet für $C^5H^8O^2$		Gefunden
C	60,0	60,06
H	8,0	8,26.

Wird das Laserpitin kurze Zeit mit festem Kalihydrate unter Zusatz einiger Tropfen Wasser bis zum Schmelzen erhitzt, so erleidet es eine ähnliche Zerlegung wie beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung, nur insofern macht sich eine Verschiedenheit bemerkbar, als hierbei keine Angelicasäure, sondern die damit isomere Methylcrotonsäure gebildet wird. Setzt man zu diesem Zwecke das Erhitzen so lange fort, bis die rothbraun gefärbte Masse eben anfängt stark zu schäumen, so resultirt nach dem Erkalten eine vollständig homogene Schmelze, welche sich vollständig in heissem Wasser zu einer braunen Flüssigkeit löst. Auf Zusatz von Schwefelsäure scheiden sich aus letzterer Lösung reichliche Mengen von braunen, aus Laserol bestehenden Flocken aus, während die gleichzeitig gebildete Methylcrotonsäure in Lösung bleibt. Nach dem im Vorstehenden erörterten Verfahren isolirt, resultirte dieselbe in farblosen, nadel- oder tafelförmigen, bei 64° C. schmelzenden Krystallen, deren Analyse ebenfalls zu der Formel $C^5H^8O^2$ führte. Die Bildung von Methylcrotonsäure oder von Angelicasäure, welche je nach den bei der Einwirkung von Kalihydrat auf Laserpitin obwaltenden Bedingungen, stattfindet, kann nicht überraschen, wenn man berücksichtigt, wie leicht die Angelicasäure unter dem Einflusse von Wärme und von gewissen Agentien in die beständigere Methylcrotonsäure übergeht. In der gleichen Ursache findet auch die Erscheinung eine Erklärung, dass durch concentrirte Schwefelsäure aus dem Laserpitin Methylcrotonsäure, durch Salzsäure in alkoholischer Lösung dagegen Angelicasäure abgespalten wird.

Trägt man in schmelzendes Kalihydrat allmählich fein gepulvertes Laserpitin ein, so entwickeln sich unter heftigem Schäumen stark riechende Dämpfe, und nimmt die Schmelze in Folge Ausscheidung einer kohligen Masse eine schwarze Farbe an. Löst man die Masse, nachdem das Schmelzen unter Umrühren noch einige Zeit fortgesetzt ist, in Wasser auf, so resultirt eine Flüssigkeit, in

welcher weder Angelicasäure noch Methylcrotonsäure mehr nachgewiesen werden kann. Auch das anfänglich gebildete Laserol hat hierdurch eine tiefer greifende Zersetzung erlitten, ohne jedoch Resorcin oder eine andere aromatische Verbindung als Spaltungsproduct zu liefern. Die Versuche, letztere Verbindung, welche unter analogen Bedingungen als Zersetzungsproduct des Peucedanins und Ostruthins, und zwar zum Theil in beträchtlicher Menge auftritt, zu isoliren oder dessen Bildung wenigstens durch die Weselsky'sche Reaction darzuthun, führten nur zu negativen Resultaten.

In ähnlicher Weise wie durch Kalihydrat wird das Laserpitin auch durch Barythydrat gespalten; sowohl in wässeriger, als auch in alkoholischer Lösung findet durch dieses Agens eine Zerlegung in Laserol und in Angelicasäure statt.

Laserol. Als Laserol bezeichnet Feldmann die braune, harzartige Substanz, welche neben Angelicasäure, bezüglich Methylcrotonsäure bei der Einwirkung von Kalihydrat auf Laserpitin gebildet wird. Die Elementarzusammensetzung dieser Verbindung ist von Feldmann nur durch eine Analyse ermittelt worden, aus deren Daten er die Formel $C^{14}H^{22}O^{4}$ berechnete. Die Erwartung, dass es gelingen werde, die wenigen Angaben, welche über diesen Körper bisher vorliegen, durch eine neue Untersuchung desselben zu vervollständigen, haben sich nicht realisirt, da es trotz zahlreicher Versuche nicht gelang, das Laserol selbst, oder einen seiner Abkömmlinge in den krystallisirten Zustand überzuführen. Obschon die Einwirkung von Kalihydrat oder von Barythydrat auf Laserpitin bezüglich der Mengenverhältnisse, der Versuchsbedingungen und der Dauer des Erhitzens in mannigfacher Weise variirt wurde, resultirte das Laserol jedoch stets nur als eine braune Harzmasse von wechselnder Consistenz. Zuweilen erstarrte dieselbe schon nach einiger Zeit zu einer zerreiblichen, amorphen Masse, nicht selten aber auch beharrte sie in einem zähen, dickflüssigen Zustande. Nur einmal konnte eine Krystallbildung beobachtet werden, und zwar in der essigsauren Lösung eines durch Einwirkung von Barythydrat auf Laserpitin erhaltenen Productes. Da die geringe Menge der hierbei ausgeschiedenen Krystalle jedoch nicht vollständig von der anhaftenden harzartigen Mutterlauge befreit werden konnte, so muss es dahin gestellt bleiben, ob in jenen Krystallen thatsächlich die als Laserol bezeichnete Verbindung oder nur noch unzersetztes Laserpitin vorlag. Das bei den verschiedenen Versuchen isolirte Laserol erwies sich als unlöslich in

Wasser und in verdünnten Säuren, als löslich dagegen in Aetzalkalien, Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig. Ebenso wie in der Consistenz der Verbindung, je nach der Art ihrer Darstellung, gewisse Verschiedenheiten auftraten, machten dieselben sich auch bezüglich der Löslichkeit bemerkbar. Im Allgemeinen erwies sich das durch Einwirkung von Kalihydrat erhaltene Product als leichter löslich als das durch Einwirkung von Barythydrat gewonnene. Verdünnte Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure wirken nicht auf das Laserol ein; concentrirte Schwefelsäure löst es zunächst mit purpurrother, rasch jedoch in braunschwarz übergehender Farbe. Von rauchender Salpetersäure wird es schwerer angegriffen als das Laserpitin; unter den Producten, welche unter Anwendung von Wärme durch Salpetersäure gebildet werden, finden sich ebenso wie bei dem Laserpitin Kohlensäureanhydrid und Oxalsäure. Das zu den nachstehenden Analysen verwendete Material war in der Weise gereinigt worden, dass die durch wiederholte Behandlung mit Thierkohle möglichst entfärbte, alkoholische Lösung mit viel Wasser gefällt und die ausgeschiedene klebrige, harzartige Masse alsdann über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz getrocknet wurde.

1) 0,3738 g. dieses Products lieferten 0,939 g. CO^2 u. 0,2975 g. H^2O.
2) 0,2265 - - - - 0,5687 - CO^2 - 0,182 - H^2O.

	Berechnet für $C^{20}H^{30}O^5$	Gefunden 1.	2.
C	68,57	68,51	68,48
H	8,57	8,85	8,92.

Feldmann fand bei der Analyse des Laserols nur 65,85 Procent C. Nimmt man obige Formel als die richtige an, so würde sich die Spaltung des Laserpitins im Sinne folgender Gleichung vollziehen:

$$2C^{15}H^{22}O^4 + H^2O = C^{20}H^{30}O^5 + 2C^5H^8O^2.$$

Die Versuche, das Laserol durch Einwirkung von Brom, von Acetylchlorid, von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat und von Salpetersäure in krystallisirbare Derivate überzuführen und durch die Analyse derselben einen weiteren Anhalt für die Formel desselben zu gewinnen, haben nur zu negativen Resultaten geführt.

Vergleicht man die Producte, welche bei der Einwirkung der verschiedenen Agentien auf Laserpitin erzielt worden sind, mit denen, die unter entsprechenden Bedingungen von dem Peucedanin, dem

Ostruthin und dem Athamanthin geliefert werden, so lässt sich, abgesehen von der Spaltung, welche diese Bitterstoffe unter dem Einflusse von Aetzalkalien und zum Theil auch von Säuren erleiden, keinerlei Uebereinstimmung constatiren, die die Vermuthung stützen könnte, dass botanisch nahestehende Pflanzen auch mehr oder minder chemisch verwandte Stoffe enthalten.

IV. Ueber das Coffeïn und seine Salze.[1]

Nach Versuchen von Dr. H. Biedermann.

Als Ausgangsmaterial zu nachstehenden Untersuchungen diente käufliches, aus Thee dargestelltes Coffeïn, welches durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt worden war. Die Analysen eines derartigen, zuvor bei 100° C. getrockneten Productes führten in Uebereinstimmung mit den Angaben früherer Forscher zu der Formel $C^8H^{10}N^4O^2$:

---

1) Im Septemberhefte dieses Archivs findet sich im Auszuge eine Mittheilung von Tanret über das Coffeïn, in welcher erörtert wird, dass diese Pflanzenbase mit organischen Säuren keine bestimmten Salze liefert; dieselben sollen zwar die Löslichkeit des Coffeïns in Wasser erhöhen, ohne sich jedoch mit letzterem zu verbinden. Herr Tanret scheint die Mittheilungen übersehen zu haben, welche ich vor einiger Zeit in den Berichten der deutsch. chem. Gesellschaft B. 14, S. 813 u. f. über Versuche gemacht habe, die Herr Dr. Biedermann auf meine Veranlassung über diesen Gegenstand ausgeführt hat, anderenfalls würde er sich haben überzeugen können, dass eine derartige Behauptung in dieser Allgemeinheit auf einem Irrthum beruht. Herr Tanret hat vollständig Recht, wenn er angiebt, das citronensaure und baldriansaure Coffeïn des Handels seien, wenn sie überhaupt Citronensäure und Baldriansäure enthalten, nur Gemenge dieser Säuren mit Coffeïn, nicht aber wirkliche Salze, er irrt dagegen, wenn er die Möglichkeit in Abrede stellt, dass sich das Coffeïn mit Essigsäure und Baldriansäure zu wohl charakterisirten, wenn auch nur sehr wenig beständigen Salzen überhaupt vereinigen könne. Ich kann bezüglich der Salze des Coffeïns nur das wiederholen, was ich über diesen Gegenstand in meinem Lehrbuche der pharmac. Chemie S. 1065 gesagt habe: „Das Coffeïn verbindet sich mit stärkeren Säuren zu wohlcharakterisirten, meist gut krystallisirenden, sauer reagirenden Salzen. Die Beständigkeit derselben ist jedoch nur eine geringe; schon beim Zusammenbringen mit Wasser oder mit Alkohol findet eine theilweise, bisweilen auch eine vollständige Zersetzung in Säure und Basis statt. Die gleiche Veränderung erleiden die Salze flüchtiger Säuren beim Erhitzen auf 100° C. (allmählich auch schon beim Liegen an der Luft). Zur Darstellung

1) 0,260 g. Substanz lieferte 0,4695 g. CO^2 und 0,12675 g. H^2O.
2) 0,4595 - - - 0,9345 - Pt.
3) 0,37775 - - - 0,76525 - Pt.

Berechnet für		Gefunden	
$C^8H^{10}N^4O^2$	1.	2.	3.
C 49,48	49,23	—	—
H 5,15	5,41	—	—
N 28,86	—	28,83	28,72.

Das aus Wasser umkrystallisirte Coffeïn verwittert im lufttrocknen Zustande ziemlich rasch; der Krystallwassergehalt pflegt daher meist gegen die Theorie etwas zu niedrig gefunden zu werden. In Uebereinstimmung mit den Angaben Strecker's wurde ermittelt, dass das Coffeïn schon bei 100° C. seinen gesammten Gehalt an Krystallwasser verliert — Mulder giebt an, dass dies erst bei 150° C. der Fall sei —. Bei Temperaturen über 100° C. tritt bereits eine merkliche Verflüchtigung des Coffeïns ein. Der Krystallwassergehalt wurde zu 7,18 und 7,12 Procent gefunden, während die Formel $C^8H^{10}N^4O^2 + H^2O$ 8,49 Procent verlangt. Der Schmelzpunkt des reinen Coffeïns liegt bei 230,5° C.; nach Mulder bei 177,8° C., nach Strecker bei 234—235° C.

Salzsaures Coffeïn: $C^8H^{10}N^4O^2,HCl + 2H^2O$.

Ueber das salzsaure Coffeïn finden sich in der Literatur meist nur Angaben, die sich auf Coffeïn, nicht aber auf dessen Hydrochlorat beziehen. So giebt z. B. Stickel (Pharm. Centralbl. 1836, 827) an, dass das Coffeïn mit Salzsäure haarförmige, mehr einzeln stehende, stechend scharf schmeckende, Lackmus kaum röthende Krystalle liefere, wogegen Giese (Schweig. Journ. 31, 208) das Coffeïnhydrochlorat als büschelförmige Krystalle beschreibt. Ein wirkliches Hydrochlorat des Coffeïns scheint zuerst Herzog (Annal. d. Chem. 26.

---

dieser Verbindungen löst man das Coffeïn unter Anwendung von mässiger Wärme in den betreffenden concentrirten Säuren auf und überlässt die erzielten Lösungen dann der Krystallisation. Meist scheiden sich die gebildeten Salze schon beim Abkühlen ihrer Lösungen in Krystallen aus, wenn nicht, so tritt die Krystallisation ein bei der Aufbewahrung der Lösungen über Chlorcalcium und Aetzkalk. Aus den Lösungen in verdünnten Säuren scheidet sich das Coffeïn unverändert wieder aus." Die vorstehende kleine Abhandlung mag als Ergänzung meiner früheren kurzen Mittheilungen über die Salze des Coffeïns dienen. E. Schmidt.

344 und 28, 171) in Händen gehabt und davon Krystalle in grosser Schönheit an Liebig gesandt zu haben. Nach den Analysen dieses Forschers setzte sich dieses Salz zusammen aus:

86,02 Procent Coffeïn
und 13,98 Procent Chlorwasserstoff.

Diese Daten erweisen sich als richtig, wenn man unter Coffeïn die Verbindung $C^8H^{10}N^4O^2 + 2H^2O$ versteht, und würden dieselben alsdann der Formel $C^8H^{10}N^4O^2, HCl + 2H^2O$, welche 13,69 Proc. HCl verlangt, entsprechen.

Zur Darstellung des Coffeïnhydrochlorats löst man Coffeïn bei mässiger Wärme in einer entsprechenden Menge Salzsäure von 40 Procent auf, und überlässt die erzielte Lösung über Aetzkalk der Krystallisation. Schon nach kurzer Zeit scheiden sich alsdann farblose, durchsichtige, wohlausgebildete, bisweilen centimeterlange und -breite, dem monoklinen Krystallsystem angehörende Krystalle aus. Durch wiederholtes Pressen zwischen Fliesspapier lassen sich dieselben hierauf leicht in vollständiger Reinheit erhalten. Die Analyse derselben führte zu der Formel $C^8H^{10}N^4O^2, HCl + 2H^2O$:

1) 0,4383 g. Substanz lieferte 0,5827 g. CO^2 und 0,2288 g. H^2O.
2) 0,4044 - - - 0,5310 - CO^2 - 0,1984 - H^2O.
3) 0,2506 - - - 0,1334 - AgCl.
4) 0,6003 - - - 0,3270 - AgCl.

Berechnet für		Gefunden			
$C^8H^{10}N^4O^2, HCl + 2H^2O$		1.	2.	3.	4.
C	36,02	36,25	35,80	—	—
H	5,62	5,79	5,45	—	—
HCl	13,69	—	—	13,53	13,85.

Durch Waschen mit Wasser oder mit Alkohol wird das Coffeïnhydrochlorat in seine Componenten zerlegt; dasselbe kann daher aus diesen Lösungsmitteln nicht umkrystallisirt werden. Beim Liegen an der Luft werden die Krystalle leicht undurchsichtig, indem sie sowohl Wasser, als auch Chlorwasserstoff verlieren. Beim Trocknen bei 100° findet vollständige Zersetzung unter Zurücklassung von reinem Coffeïn statt:

0,283 g. Substanz verlor 0,0765 g. an Gewicht, entsprechend einem Verluste von 27,03 Proc.; das der Formel $C^8H^{10}N^4O^2$, HCl $+ 2H^2O$ entsprechende Salz enthält 13,69 Proc. HCl und 13,51 Proc. H^2O = 27,20 Proc. HCl + H^2O.

Da sowohl Herzog, als auch Mulder eines sauren, beim Behandeln von trocknem Coffeïn mit Chlorwasserstoffgas erhaltenen Coffeïnhydrochlorats erwähnen, schien es von Interesse zu sein, auch die Darstellung dieser Verbindung zu versuchen. Zu diesem Zwecke wurde wasserfreies Coffeïn wiederholt der Einwirkung eines langsamen Stromes trocknen Chlorwasserstoffgases ausgesetzt, bis sich eine Gewichtszunahme nicht mehr constatiren liess. Das Reactionsproduct schmolz bei dieser Operation, erstarrte jedoch, nach Entfernung des im Tiegel befindlichen überschüssigen Chlorwasserstoffgases, alsbald zu einer festen Masse.

0,4417 g. Coffeïn erfuhren hierdurch eine Gewichtszunahme von 0,1920 g. entsprechend einer Aufnahme von 43,46 Proc. HCl; eine Verbindung der Formel $C^8H^{10}N^4O^2$, 4 HCl würde 43,0 Proc. HCl erfordern. Mulder konnte unter ähnlichen Verhältnissen nur eine Gewichtszunahme von 32 — 35 Proc. HCl erzielen. Die in der angegebenen Weise dargestellte Verbindung zeichnete sich jedoch nur durch eine sehr geringe Beständigkeit aus; beim Stehen im Exsiccator verminderte sich der Chlorwasserstoffgehalt derselben sehr rasch, bis er nach Verlauf einiger Tage bei dem constant bleibenden Gehalt von 15,74 Proc. HCl:

0,5252 g. des Tiegelinhaltes lieferten 0,3255 g. AgCl = 15,74 Proc. HCl,

stehen blieb. Letzterer Gehalt an Chlorwasserstoff würde einem wasserfreien Hydrochlorate der Formel $C^8H^{10}N^4O^2$, HCl, welches 15,83 Proc. HCl verlangt, entsprechen.

Bromwasserstoffsaures Coffeïn: $C^8H^{10}N^4O^2$,HBr + 2 H^2O.

Das bromwasserstoffsaure Coffeïn, über welches bisher keine Angaben in der Literatur vorliegen, lässt sich leicht in analoger Weise wie das salzsaure Salz darstellen. Es bildet farblose, durchsichtige, wohl ausgebildete, anscheinend dem monoklinen Krystallsysteme angehörende Krystalle, welche bei der Berührung mit Wasser oder Alkohol eine Zerlegung erleiden. Beim Liegen an der Luft, namentlich im zerriebenen Zustande, verliert das Hydrobromat des Coffeïns einen Theil seines Krystallwassers; bei 100° C. entweicht letzteres vollständig, gleichzeitig geht jedoch auch ein Theil des Bromwasserstoffs verloren:

0,3052 g. lufttrockenen Hydrobromats verloren bei 100° C. 0,0398 g. = 13,04 Proc. an Gewicht; der Wasserverlust des Salzes würde nur 11,57 Proc. betragen dürfen; der Trockenrückstand lieferte 0,1756 g.

AgBr = 25,01 Procent HBr. Da das Hydrobromat der Formel $C^8H^{10}N^4O^2$, HBr + $2H^2O$ 26,04 Proc. HBr enthält, so war somit durch das Trocknen desselben bei 100° C. nur 1,03 Proc. HBr verloren gegangen, wogegen bei dem ungleich weniger beständigen Coffeïnhydrochlorat unter den gleichen Bedingungen sich der gesammte Gehalt an Chlorwasserstoff mit dem Krystallwasser verflüchtigt.

Die Analyse des lufttrocknen Coffeïnhydrobromats führte zu der Formel $C^8H^{10}N^4O^2$, HBr + $2H^2O$:

1) 0,4973 g. Substanz ergab 0,5665 g. CO^2 und 0,240 g. H^2O.
2) 0,3959 - - - 0,4510 - CO^2 - 0,1895 - -
3) 0,5962 - - - 0,35995 - AgBr
4) 0,5225 - - - 0,3135 - AgBr.

Berechnet für $C^8H^{10}N^4O^2$, HBr + $2H^2O$		Gefunden 1.	2.	3.	4.
C	30,86	31,06	31,06	—	—
H	4,82	5,36	5,31	—	—
Br	25,72	—	—	25,68	25,72.

Aus der Lösung des Coffeïns in höchst concentrirter wässeriger Bromwasserstoffsäure scheiden sich zuweilen Krystalle eines sauren Hydrobromats aus; die Zusammensetzung desselben konnte jedoch der sehr geringen Beständigkeit wegen nicht ermittelt werden.

Jodwasserstoffsaures Coffeïn. Die Versuche, ein dem Hydrochlorate und Hydrobromate entsprechendes Coffeïnhydrojodat darzustellen, waren nur von negativem Erfolge. Löst man Coffeïn in mässig concentrirter Jodwasserstoffsäure auf und überlässt die Lösung bei Abschluss des Lichtes über Aetzkalk der Krystallisation, so scheiden sich nach kürzerer oder längerer Zeit hellgelbe, dicke Nadeln eines Hydrojodats neben cantharidenglänzenden Krystallen eines Coffeïnperjodids aus. Für letzteres hat Tilden[1] ermittelt, dass es in seiner Zusammensetzung der Formel $2[C^8H^{10}N^4O^2HJ, J^2] + 3H^2O$ entspricht. Das gleichzeitig mit diesem Perjodid ausgeschiedene Hydrojodat scheint ein Gemenge der Verbindungen $C^8H^{10}N^4O^2$, HJ und $C^8H^{10}N^4O^2$, 2HJ zu sein; der Jodwasserstoffgehalt desselben wurde gefunden zu 60,09, 35,32, 46,33, 57,88, 48,81 und 59,92 Proc.

1) Journ. f. pract. Chem. 96, 373.

Salpetersaures Coffeïn: $C^8H^{10}N^4O^2, HNO^3 + H^2O$.

Die Angaben, welche über das Coffeïnnitrat in der Literatur vorliegen, sind ziemlich widersprechender Natur. Nach Günther (Journ. f. pr. Ch. X. 273) liefert das Coffeïn ein farbloses, in der Krystallform von der feinen Base nicht abweichendes Nitrat (?), wogegen Pfaff und Mulder überhaupt kein salpetersaures Salz des Coffeïns erhalten konnten. Im Gegensatze hierzu theilt Herzog mit, dass er das Coffeïnnitrat durch Eindampfen das Coffeïn mit Salpetersäure erhalten habe, ohne jedoch Angaben über dessen Eigenschaften und Zusammensetzung zu machen.

Zur Darstellung des Coffeïnnitrats bringt man das Coffeïn mit einer zur Lösung genügenden Menge farbloser Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 zusammen und überlässt alsdann die erzielte Lösung, vor Licht geschützt, über Aetzkalk der Krystallisation. Aus der allmählich resultirenden grünlich-gelben, syrupösen Flüssigkeit scheidet sich das Nitrat langsam in kleinen, dicken, säulenförmigen Krystallen aus, welche durch Pressen zwischen Fliesspapier leicht von der anhaftenden Mutterlauge zu befreien sind. Durch Wasser und durch Alkohol wird das Coffeïnnitrat in seine Componenten zerlegt. Bei 100° C. verliert es vollständig seinen Gehalt an Wasser und Salpetersäure. Die Analyse desselben führte zu der Formel

$$C^8H^{10}N^4O^2, HNO^3 + H^2O:$$

1) 0,3049 g. des lufttrocknen Salzes lieferte 0,3881 g. CO^2 und 0,1329 g. H^2O.

2) 0,2414 g. Substanz ergab bei + 12° C. und 746,3 Mm. Barometerstand 54 Cc. Stickstoff.

Berechnet für $C^8H^{10}N^4O^2, HNO^3 + H^2O$		Gefunden 1.	2.
C	34,90	34,71	—
H	4,72	4,84	—
N	25,45	—	26,06.

Schwefelsaures Coffeïn: $C^8H^{10}N^4O^2, H^2SO^4$.

Das Coffeïnsulfat ist wiederholt bereits Gegenstand von Untersuchungen gewesen, ohne jedoch hierdurch zu einer wohl charakterisirten Verbindung erhoben zu sein. Oudry[1] beschreibt das Coffeïnsulfat als asbestartige Nadeln, ohne jedoch eine Angabe über

1) Geiger, Mag. d. Pharm. 19, 49.

die Art der Darstellung oder über die Zusammensetzung zu machen; Giese[1] erhielt dasselbe in Gestalt von „undeutlichen klaren Prismen“, indem er auf essigsaures Coffeïn Schwefelsäure einwirken liess; Stickel[2] gelang es durch directe Vereinigung von Coffeïn und Schwefelsäure ein gelblich gefärbtes, sauer reagirendes, jedoch nicht näher characterisirtes Product zu gewinnen; Günther[3] will sogar ein neutrales und ein saures Salz isolirt haben, ohne jedoch über die Art der Darstellung oder über die Natur jener Sulfate etwas Näheres mitzutheilen. Ein krystallisirtes Salz ist ferner von Herzog[4] dargestellt, jedoch aus Mangel an Material nicht analysirt worden, wogegen Mulder[5] überhaupt kein krystallinisches Sulfat und Tanret[6] nur ein schwer krystallisirendes Sulfat erhalten konnten.

Die Darstellung von krystallisirtem Coffeïnsulfat gelingt mit überraschender Leichtigkeit, wenn man das Coffeïn in etwa der 10fachen Menge heissen Alkohols, welcher mit Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaction versetzt ist, auflöst und die Lösung alsdann der Krystallisation überlässt. Beim Erkalten der Flüssigkeit, noch mehr bei längerem Stehen derselben an einem kühlen Orte, scheidet sich das Sulfat in wohlausgebildeten, durchsichtigen, kurzen, zu Rosetten gruppirten Nadeln aus. Durch Wasser und durch Alkohol erleidet das Sulfat eine Zersetzung, dagegen lässt es sich unverändert aus schwefelsäurehaltigem Alkohol umkrystallisiren. Bei längerer Aufbewahrung verlieren die Krystalle des Coffeïnsulfats vermuthlich in Folge einer eintretenden Zersetzung, vollständig ihre Durchsichtigkeit. Die Analysen dieses Salzes führten zu der Formel $C^8H^{10}N^4O^2, H^2SO^4$:

1) 0,6465 g. Substanz ergab 0,5152 g. $BaSO^4$.
2) 0,320 - - - 0,2522 - -
3) 0,2536 - - - 0,3073 - CO^2 und 0,1018 g. H^2O.
4) 0,2375 - - - 0,2852 - - - 0,0957 - -;

bei 100° C. erleidet das Salz keine Gewichtsabnahme.

---

1) Schweig. Journ. 31, 208.
2) Pharm. Centralbl. 1836, 827.
3) Journ. f. pract. Chem. X, 273.
4) Ann. d. Chem. 26, 344.
5) Poggend. Annal. 43, 162.
6) Dieses Archiv 220, 713.

	Berechnet für $C^8H^{10}N^4O^2, H^2SO^4$	Gefunden 1.	2.	3.	4.
C	32,87	33,04	32,72	—	—
H	4,10	4,46	4,47	—	—
H^2SO^4	33,56	—	—	33,50	33,13.

Aendert man das Mengenverhältniss von Coffeïn, Alkohol und Schwefelsäure derartig ab, dass auf 1 Thl. Coffeïn 1 Thl. Schwefelsäure und 3 Thle. Alkohol zur Anwendung gelangen, so resultirt ein der obigen Verbindung in dem Aeusseren sehr ähnliches Sulfat, welches bei gleicher Zusammensetzung jedoch 1 Mol. Krystallwasser enthält:

1) 0,2471 g. dieses Salzes verlor bei 100° C. 0,0151 g. an Gewicht
2) 0,2389 - - - - - - - 0,0139 - - -
3) 0,3394 - - - - - - - 0,0204 - - -
4) 0,2122 - - - - - - - 0,0130 - - -

	Berechnet für $C^8H^{10}N^4O^2.H^2SO^4 + H^2O$	Gefunden 1.	2.	3.	4.
H^2O	5,80	6,11	5,81	6,01	6,12

1) 0,3190 g. der bei 100° getrocknet. Substanz ergab 0,2554 g. $BaSO^4$.
2) 0,1992 g. - - - - - - 0,158 - $BaSO^4$.

	Berechnet für $C^8H^{10}N^4O^2, H^2SO^4$	Gefunden 1.	2.
H^2SO^4	33,56	33,66	33,30.

Coffeïngoldchlorid: [$C^8H^{10}N^4O^2$, HCl + $AuCl^3$ + $2H^2O$]. Bringt man eine heisse, verdünnte Lösung von Coffeïn in verdünnter Salzsäure mit einer entsprechenden Menge von Goldchlorid zusammen, so scheidet sich beim Erkalten nahezu die ganze Menge des gebildeten Doppelsalzes in Gestalt von goldgelben, glänzenden Blättchen aus, deren Zusammensetzung der Formel $C^8H^{10}N^4O^2$, HCl + $AuCl^3$ + $2H^2O$ entspricht. Bisweilen scheint sich das Coffeïngoldchlorid auch im wasserfreien Zustande aus seiner wässerigen Lösung abzuscheiden, wenigstens beschreibt Nicholson[1] und auch Biedermann[2] dasselbe als frei von Krystallwasser. Durch Auswaschen mit Wasser oder mit Alkohol wird diese Doppelverbindung theilweise zersetzt.

1) Annal. d. Chem. 62, 71.
2) Inauguraldissert. Halle 1881.

1) 0,4349 g. des lufttrocknen Salzes verloren bei 100° C. 0,0265 g. an Gewicht = 6,43 Proc.

2) 0,3732 g. desselben Salzes verlor bei 100° C. 0,0145 g. an Gewicht = 6,65 Proc.; die Formel $C^8H^{10}N^4O^2$, HCl + $AuCl^3$ + 2 H^2O verlangt 6,31 Proc. H^2O.

0,288 g. der bei 100° C. getrockneten Verbindung lieferte 0,1798 g. CO^2, 0,0566 g. H^2O und 0,1065 g. Au.

	Berechnet für $C^8H^{10}N^4O^2$,HCl + $AuCl^3$	Gefunden
C	17,95	17,92
H	2,06	2,14
Au	36,85	36,97.

Coffeïnplatinchlorid: $(C^8H^{10}N^4O^2, HCl)^2PtCl^4$. Dieses Doppelsalz ist bereits von Stenhouse 1843 dargestellt, jedoch erst später von Nicholson [1] analysirt worden. Die Angaben dieser Forscher haben sich als durchaus richtig herausgestellt, nur wurde die Beobachtung gemacht, dass diese Doppelverbindung je nach den Bedingungen, welche bei seiner Abscheidung obwalten, bald wasserfrei, bald krystallwasserhaltig resultirt. Der Krystallwassergehalt scheint jedoch mir variabler zu sein, wenigstens wurde er bei den Producten verschiedener Darstellungen schwankend von 5—9 Proc. gefunden.

Ameisensaures Coffeïn. Löst man Coffeïn in reiner, concentrirtester Ameisensäure auf und überlässt die erzielte Lösung über Aetzkalk der Krystallisation, so scheiden sich nach einiger Zeit glänzende, concentrisch gruppirte, säulenförmige Krystalle aus. Letztere sind mit hoher Wahrscheinlichkeit als ein Coffeïnformiat anzusprechen, ihre Beständigkeit ist jedoch eine so geringe, dass es nicht möglich ist, ihre Zusammensetzung mit Sicherheit durch die Analyse festzustellen. Der Gehalt an Ameisensäure wurde in den möglichst rasch zwischen Fliesspapier gepressten Krystallen zu 6,92, 11,88 17,21, 17,49 und 14,62 Proc. gefunden, der Kohlenstoffgehalt zu 46,29, 47,56, 46,97 und 48,29 Proc., der Wasserstoffgehalt zu 5,21, 5,39, 5,22 und 5,39, wogegen eine Verbindung von der Formel $C^8H^{10}N^4O^2$, H^2CO^2 19,16 Proc. H^2CO^2, 45,83 Proc. C und 5,0 Proc. H erfordert.

---

1) Annal. d. Chem. 62, 71.

Essigsaures Coffeïn: $C^8H^{10}N^4O^2(C^2H^4O^2)^2$.

Die ersten Untersuchungen über Coffeïnacetat scheinen von Stickel[1] herzurühren, welcher Coffeïn mit Essigsäure krystallisiren liess. Es fehlen jedoch die analytischen Belege dafür, dass die hierbei resultirenden spitzigen, büschelförmig gruppirten Nadeln wirklich aus Coffeïnacetat bestanden. Tanret[2] stellt die Existenz eines essigsauren Coffeïns überhaupt in Abrede.

Zur Darstellung von Coffeïnacetat löst man Coffeïn in mässig erwärmtem Eisessig auf und überlässt die Lösung über Aetzkalk der Krystallisation. Schon nach kurzer Zeit scheidet sich alsdann das Acetat in kleinen, feinen, weissen Nadeln aus, welche durch Pressen zwischen Fliesspapier leicht von Mutterlauge zu befreien sind. Beim Liegen an der Luft erleidet das Salz unter Abgabe von Essigsäure leicht eine Zersetzung; die gleiche Erscheinung tritt ein beim Waschen desselben mit Wasser, Alkohol oder Aether. Bei 100° C. giebt es seinen gesammten Gehalt an Essigsäure ab. Die Analysen des Coffeïnacetats führten zu der Formel $C^8H^{10}N^4O^2(C^2H^4O^2)^2$. Diese Zusammensetzung muss überraschen, da sonst das Coffeïn in fast allen seinen Salzen nur als eine einsäurige, schwache Base fungirt.

Die Bestimmungen der Essigsäure sind zum Theil durch Ermittlung des beim Erhitzen auf 100° C. stattfindenden Gewichtsverlustes, zum Theil durch Auskochen des Acetats mit Magnesiamilch und Ermittlung der Menge des gebildeten Magnesiumacetats, ausgeführt worden.

1) 0,5175 g. Acetat verlor bei 100° C. 0,1981 g. an Gewicht.
2) 0,7497 - - - - - - 0,2868 - - -
3) 0,83525 - - - - - - 0,32375 - - -
4) 0,3221 - lieferte 0,1145 g. $Mg^2P^2O^7$.
5) 0,6020 - - 0,2130 - $Mg^2P^2O^7$.
6) 0,2771 - - 0,4573 - CO^2 u. 0,1364 g. H^2O.
7) 0,2836 - - 0,4722 - - u. 0,1273 - H^2O.
8) 0,3838 - - 0,640 - - u. 0,2004 - H^2O.

	Berechnet für $C^8H^{10}N^4O^2(C^2H^4O^2)^2$	Gefunden 1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
C	45,85	—	—	—	—	—	45,0	45,46	45,47
H	5,73	—	—	—	—	—	5,46	4,98	5,80
$C^2H^4O^2$	38,21	38,28	38,25	38,78	38,44	38,23	—	—	—

1) Pharm. Centralbl. 1836, 827.
2) Dieses Archiv 220, 712.

N.-Buttersaures Coffeïn: $C^8H^{10}N^4O^2, C^4H^8O^2$, dargestellt wie das essigsaure Coffeïn, bildet kurze, weisse, häufig zu Büscheln vereinigte Nadeln. Im lufttrocknen Zustande besitzt es den intensiven Geruch der Normal-Buttersäure. In seinen Eigenschaften ähnelt es dem Coffeïnacetat, jedoch lässt sich durch Trocknen bei 100° C. die gebundene Buttersäure nicht vollständig eliminiren. Die Analysen des Coffeïnbutyrats führen zu der Formel $C^8H^{10}N^4O^2, C^4H^8O^2$:

1) 0,2486 g. Substanz lieferte nach dem Kochen mit Magnesiamilch 0,0489 g. $Mg^2P^2O^7$.

2) 0,2208 g. Substanz ergab 0,4102 g. CO^2 u. 0,1282 g. H^2O.

3) 0,2330 - - - 0,4340 - - - 0,1362 - -

	Berechnet für $C^8H^{10}N^4O^2, C^4H^8O^2$	Gefunden 1.	2.	3.
C	51,06	—	50,66	50,79
H	6,38	—	6,45	6,49
$C^4H^8O^2$	31,20	31,19	—	—

Valeriansaures Coffeïn: $C^8H^{10}N^4O^2, C^5H^{10}O^2$.

Löst man Coffeïn in heisser, reiner Valeriansäure (aus käuflicher dargestellt) und lässt die Lösung über Aetzkalk erkalten, so durchsetzt sich allmählich die ganze Flüssigkeit mit einem Haufwerke von feinen, fettglänzenden Nadeln, welche in ihrem Aeusseren durchaus keine Aehnlichkeit mit den Nadeln des Coffeïns zeigen. Das Coffeïnvalerianat besitzt nach sorgfältigem Pressen zwischen Fliesspapier noch den penetranten Geruch der Valeriansäure. Bei längerem Liegen an der Luft, sowie bei Berührung mit Wasser, Alkohol oder Aether erleidet es unter Abgabe von Valeriansäure eine Zersetzung. Bei 100° C. hält es noch etwas Valeriansäure zurück. Die Analysen des Coffeïnvalerianats führten zu der Formel $C^8H^{10}N^4O^2, C^5H^{10}O^2$:

1) 0,2134 g. Substanz lieferte nach dem Kochen mit Magnesiamilch 0,0403 g. $Mg^2P^2O^7$.

2) 0,329 g. Substanz verlor bei 100° 0,1005 g. an Gewicht; der Rückstand lieferte nach dem Kochen mit Magnesiamilch noch 0,0043 g. $Mg^2P^2O^7$.

3) 0,2236 g. Substanz ergab 0,4335 g. CO^2 und 0,1380 g. H^2O

	Berechnet für $C^8H^{10}N^4O^2, C^5H^{10}O^2$	Gefunden 1.	2.	3.
C	52,70	—	—	52,86
H	6,75	—	—	6,85
$C^5H^{10}O^2$	34,45	34,70	34,27	—

Aus den Eigenschaften der im Vorstehenden beschriebenen Coffeïnsalze dürfte zur Genüge hervorgehen, dass dieselben, in Rücksicht auf ihre geringe Beständigkeit, welche sich bei der Aufbewahrung und in dem Verhalten gegen Lösungsmittel documentirt, zur arzneilichen Anwendung nicht geeignet sind.

Prüfung des bromsauren Kaliums.

Von Dr. G. Vulpius.

Unter den von der neuen deutschen Pharmacopoe aufgenommenen volumetrischen Flüssigkeiten befindet sich auch eine Lösung von Kaliumbromat, dazu bestimmt, zusammen mit einer Kaliumbromidlösung den richtigen Gehalt des Acidum carbolicum liquefactum an reiner Carbolsäure festzustellen. Freilich dürfte der Apotheker selbst in den wenigsten Fällen in die Lage kommen, sich erst durch einen besonderen Versuch von dem Procentgehalt seiner verflüssigten Carbolsäure überzeugen zu müssen, denn er wird sie wohl meist selbst zusammenmischen. Uebrigens mag der Bezug der flüssigen Säure doch ab und zu vorkommen, nachdem Herr Dr. Brunnengräber in einem Geschäftscircular denselben mit Rücksicht darauf empfohlen hat, dass die Farbe der reinen Carbolsäure durch wiederholtes Schmelzen leicht verändert wird und auch durch Springen der Flaschen beim Schmelzen der festen Säure Verluste entstehen können. Ueberdies wird ja bei Revisionen immerhin die verflüssigte Säure nach der von der Pharmacopoe vorgezeichneten Methode untersucht werden. Letztere beruht darauf, dass Brom mit Phenol sich umsetzt nach der Gleichung: $C^6H^6O + 6Br = 3HBr + C^6H^3Br^3O$. Das entstandene Tribromphenol scheidet sich als unlöslicher Körper aus und es wird eine bestimmte Menge Carbolsäure also im Stande sein, eine gewisse Menge Brom so vollständig aus einer Flüssigkeit auszufällen, dass letztere auf Jodkaliumstärkepapier keinen blauen Fleck mehr zu erzeugen vermag. Diese bestimmte Menge Brom nun,

welche von 51,6 bis 52,6 C.C. einer Lösung von 1 g. Acidum carbolicum liquefactum in 1 Liter Wasser vollständig zur Bildung von Bromphenol verbraucht werden soll, lässt die Pharmacopoe frei machen durch Mischen von je 50 C.C. der volumetrischen Lösungen von Kaliumbromat und Kaliumbromid unter Zusatz von 5 C.C. concentrirter Schwefelsäure, wobei folgende Zersetzung vor sich geht: $5KBr + KBrO^3 + 3H^2SO^4 = 3K^2SO^4 + 3H^2O + 6Br$. Soll der Versuch ein quantitativ beweisender sein, so muss vorausgesetzt werden können, dass beide Bromverbindungen reine Präparate sind. Trifft diese Annahme nicht zu, so wird weniger Brom frei werden, dasselbe durch eine geringere Menge Carbolsäure vollständig sich binden lassen, letztere also stärker scheinen als sie ist. Hinsichtlich des Kalium bromatum hat die Sache keine Schwierigkeiten, denn die Anforderungen schon der früheren Pharmacopoe haben längst dafür gesorgt, dass im Handel ein hinlänglich reines Bromkalium überall zu erhalten ist. Anders liegen die Dinge bei Kalium bromicum, welches, für therapeutische Zwecke wohl kaum je gebraucht, erst jetzt für den Apotheker Interesse gewonnen, damit gleichzeitig aber auch die Erfahrung gebracht hat, dass vieles, was als Kaliumbromat verkauft wurde, kaum diesen Namen verdient, sondern viel eher als ein mit bromsaurem Kalium stark verunreinigtes Bromkalium hätte bezeichnet werden dürfen. Enthielt doch ein solches sogenanntes Kalium bromicum in einzelnen Fällen bis zu 80 Proc. Bromkalium! Mit solchem Material ausgeführt musste natürlich die von der Pharmacopoe vorgeschriebene Prüfung des Acidum carbolicum liquefactum zu den wunderlichsten Resultaten führen, und wenn in dieser Beziehung noch keine Klagen laut geworden sind, so ist man einigermaassen versucht, an eine relative Seltenheit der Vornahme dieser Prüfung aus dem oben erwähnten Grunde zu denken. Haben, wie immer in derartigen Fällen so auch hier, Reklamationen bei den Fabriken diese neuerdings zur Herstellung eines Salzes von zufriedenstellender Reinheit veranlasst, so mag sich doch bei den Zwischenhändlern noch mancher Posten Kaliumbromat von höchst zweifelhafter Güte vorfinden und von da in die Hände und in den Reagentienschrank der Apotheker gelangen, wenn letzterer es unterlässt, eine nähere Untersuchung vorzunehmen. Eine Gehaltsbestimmung des käuflichen bromsauren Kaliums an reinem Bromat könnte auf den ersten Blick schwierig scheinen, besonders wenn man glaubt, Bromat und Bromid mit Hülfe ihrer Silbersalze trennen und unterscheiden

zu sollen. In der That ist dieser Weg auch nicht gut brauchbar, denn schon aus mässig concentrirten Lösungen von Kaliumbromat fällt, selbst wenn sie mit Salpetersäure angesäuert sind, auf Zusatz von Silbernitrat bromsaures Silber nieder, welches sich nur schwer und unter Beihülfe von Wärme in einem grossen Ueberschusse von Salpetersäure wieder lösen lässt. Schon eher erreicht man seinen Zweck mit einer schwach ammoniakalisch gemachten Lösung des Bromats, aus welcher Silberbromat nicht ausfällt, also durch Silbernitrat nur bei Anwesenheit von Bromkalium überhaupt ein Niederschlag entsteht, wobei freilich kleinere Bromidmengen übersehen werden können, da ja Bromsilber in Ammoniak nicht ganz unlöslich ist. Auch die scheinbar so nahe liegende Methode, durch Glühen das Kaliumbromat in Bromkalium überzuführen und aus dem stattgefundenen Gewichtsverluste durch entweichenden Sauerstoff das vorhanden gewesene Bromat zu berechnen, führt nicht zum Ziele, denn der Punkt, wo alles Bromat in Bromid übergeführt ist und die Verflüchtigung des Bromkaliums beginnt, lässt sich kaum mit Sicherheit bestimmen, da schon bei der Temperatur, welche sich mit einem Bunsen'schen Gasbrenner erreichen lässt, das Bromkalium vollständig verflüchtigt werden kann.

Dagegen liefert uns die Methode der Bestimmung der Hyperoxyde auf jodometrischem Wege ein sehr einfaches Mittel, um den gewünschten Zweck zu erreichen. Bromsaures Kalium wird durch Salzsäure zersetzt in nachstehender Weise:

$$KBrO^3 + 6\,HCl = KBr + 3\,H^2O + 6\,Cl.$$

Lässt man nun letzteres auf Jodkalium in Lösung einwirken, so wird eine dem Chlor äquivalente Menge Jod in Freiheit gesetzt, denn $6\,Cl + 6\,KJ = 6\,KCl + 6\,J$, sodass also schliesslich durch jedes Aequivalent = 167,1 Kaliumbromat 6 Aequivalente = 6 × 127 Thle. Jod freiwerden, welche man mit der volumetrischen Natriumthiosulfatlösung mit Leichtigkeit titriren kann. Nach dem ursprünglichen Bunsen'schen Verfahren hätte die praktische Ausführung dieser Arbeit darin zu bestehen, dass eine gewogene Menge des Kaliumbromats in dem bekannten Chlorentwicklungsapparate mit verdünnter Salzsäure durch Kochen zersetzt, das sich entwickelnde Chlor in eine vorgeschlagene Jodkaliumlösung geleitet und die Menge des in letzterer freigewordenen Jods mit Natriumthiosulfatlösung bestimmt wird. Die Methode ist aber einer bedeutenden Vereinfachung fähig in der seiner Zeit von Hempel in Liebig's Annalen (1858) für technische Zwecke

vorgeschlagenen und vor wenigen Monaten durch Diehl in Dingler's polytechnischem Journal wieder in Erinnerung gebrachten Weise, indem man bei Bestimmung von Hyperoxyden die Destillation, beziehungsweise Einleitung des Chlors in eine vorgeschlagene Jodkaliumlösung wegfallen und das Chlor sich innerhalb der letzteren selbst entwickeln lässt.

Hiernach gestaltet sich, wenn gleichzeitig auf Vereinfachung von Wägung und Rechnung Rücksicht genommen werden soll, der Versuch folgendermaassen: Man wägt sich genau 0,10 g. des zu untersuchenden bromsauren Kaliums ab, bringt dasselbe nebst 2,0 g. Jodkalium in ein tarirtes Becherglas, bewerkstelligt die Lösung beider Salze durch 5,0 g. heisses Wasser, wägt sodann weitere 10,0 g. kaltes destillirtes Wasser und 15,0 g. 25procentige reine Salzsäure bei und lässt aus der 50 C.C.-Burette Zehntel-Normalnatriumthiosulfatlösung genau bis zur völligen Entfärbung einlaufen, wenn man nicht etwa vorzieht, aus einer Vollpipette gleich 50 C.C. d. h. einen Ueberschuss von Thiosulfatlösung zuzugeben und nach Zusatz von etwas Jodzinkstärkelösung mit der volumetrischen Jodlösung rückzutitriren. Nimmt man das Aequivalent des bromsauren Kaliums zu 167,1 an, so wird, da laut oben angegebener Gleichung 1 Aequivalent Kaliumbromat 6 Aequivalente Jod frei macht, jeder Cubikcentimeter verbrauchter Zehntel-Normalthiosulfatlösung $\frac{167,1}{6 \,.\, 10000}$ = 0,002785 g. reines Kaliumbromat indiciren und mit letzterem Werthe daher die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter Thiosulfatlösung zu multipliciren sein. Die hierbei erhaltenen Milligramme drücken direkt den Procentgehalt des untersuchten Salzes an reinem Kaliumbromat aus. Der Durchschnitt einer grösseren Anzahl in beschriebener Weise ausgeführter Versuche ergab einen Verbrauch von 35,6 C. C. Thiosulfatlösung entsprechend einem Gehalt von 99,42 Procent an reinem Bromat. Berücksichtigt man die unvermeidlichen kleinen Verluste besonders durch Verflüchtigung geringer Jodmengen, so darf ein Präparat dieser Art als für den pharmacopöischen Zweck genügend rein betrachtet werden.

Will man aber von einer quantitativen Bestimmung absehen und sich nur im allgemeinen vergewissern, dass eine bedeutende Verunreinigung mit Bromkalium nicht vorliegt, so wird man sich letztere Ueberzeugung verschafft haben, wenn eine mit 5 Tropfen Ammoniakflüssigkeit versetzte Lösung von 0,10 g. des Kaliumbro-

mats in 2,0 g. Wasser durch 1 Tropfen der volumetrischen Silbernitratlösung nicht getrübt wird und auch eine ammoniakfreie, aber nur $^2/_{10}$procentige Lösung des zu prüfenden Salzes mit der Silberlösung klar bleibt.

Nachweisung und Bestimmung der Pikrinsäure.

Von G. Christel in Düsseldorf.

Die Pikrinsäure oder das Trinitrophenol wird als ein Substitutionsderivat des Phenols (Monoxybenzols C^6H^5OH) betrachtet, und zwar, wie schon der Name besagt, als das Trinitroderivat, in welchem 3 At. H durch 3 Mol. der einwerthigen Gruppe NO^2 ersetzt sind. Es hat danach die Formel $C^6H^2(NO^2)^3OH$. Die Pikrinsäure bildet weissgelbliche Blättchen, die sich in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem lösen. Erhitzt man sie auf einem Platinblech, so schmelzen sie und verbrennen mit russender Flamme; wirft man die Blättchen dagegen auf ein glühendes Blech, so verpuffen sie schwach. Lässt man Pikrinsäure längere Zeit mit der Luft in Berührung, so färbt sie sich tiefgelb; untersucht man eine solche Säure, so findet man einen schwachen Ammoniakgehalt.

Die Lösungen des Trinitrophenols in verdünnten Säuren, in Chloroform und Schwefelkohlenstoff sind farblos. Sättigt man die Auflösung in einer Säure mit Ammoniak, so nimmt sie eine intensivgelbe Färbung an. Verdunstet man die Lösung in Chloroform zur Trockne, so resultirt ein farbloser Rückstand, der sich durch einen Tropfen Wasser tief gelb färbt.

Die Pikrinsäure ist ferner löslich in Aethyl- und in Amylalkohol, sowie in Aethyläther. Löst man eine gelbgewordene (ammoniakhaltige) Pikrinsäure in wenig Wasser, setzt das 2—3fache Volumen Aether hinzu und schüttelt, so wird nur ein Theil der Säure vom Aether aufgenommen, und neue Aethermengen lösen fast keinen Farbstoff mehr auf. Zusatz von Essigsäure ändert an diesem Verhalten nichts. Setzt man alsdann aber ein Tröpfchen Schwefelsäure zu, so färbt sich der Aether beim Schütteln sofort gelb, und das Wasser wird farblos. Umgekehrt wird der Aether wieder farblos und das Wasser gefärbt, wenn man mit einigen Tropfen Ammoniak übersättigt. Der Lösung wird danach abwechselnd durch Was-

ser oder Aether der Farbstoff entzogen, je nachdem sich das Ammoniumsalz gebildet, oder aus demselben die Säure durch Schwefelsäure frei gemacht wird. In der That ist das goldgelbe pikrinsaure Ammonium in Aether unlöslich.

Versucht man einer wässerigen Lösung von Pikrinsäure die letztere durch Chloroform zu entziehen, so wird nur ein Theil derselben vom Chloroform aufgenommen, selbst dann, wenn man die Lösung durch Schwefelsäure angesäuert hat. Es eignet sich demnach der Aethyläther besser als die übrigen Lösungsmittel, das Trinitrophenol aus Lösungen abzuscheiden; um die Scheidung vollständig zu machen, sind dieselben stets mit Schwefelsäure schwach anzusäuern, selbst dann auch, wenn sie, wie in den Verdampfungsrückständen von Bier freie organische Säuren enthalten.

Die Pikrinsäure hat eine ausserordentlich tingirende Kraft; $^1/_{20}$ Millig. färbt 10 C.C. Wasser noch deutlich gelb. Die Lösungen schmecken bitter und sind giftig. Wegen seiner Bitterkeit ist kaum anzunehmen, dass das Trinitrophenol zum Färben von Genussmitteln verwendet wird; man erkennt indessen seine Anwesenheit durch die unten angeführten Reagentien. Die Pikrinsäure wird jedoch angeblich dem Bier zugesetzt als Ersatz des Hopfenbitters. In allen diesen Fällen hat ihre Nachweisung ein sanitätspolizeiliches Interesse.

Wird der Hydroxylwasserstoff der Pikrinsäure durch Metalle oder metallähnliche Körper ersetzt, so entstehen die pikrinsauren Salze. Die bekannten neutralen sind wasserlöslich, die Lösungen wie die der Säure gelb gefärbt, und ebenfalls von starker Färbekraft. Einige basische Verbindungen der Pikrinsäure zeichnen sich dagegen durch ihre Unlöslichkeit aus, und bieten die Mittel zu ihrer Erkennung. Die wässerige Lösung der reinen Säure wird weder durch Kalkwasser noch durch Barytwasser gefällt; auch mit den löslichen neutralen Salgen des Kupfers und des Bleies giebt sie keine Reactionen. Setzt man daher zu einer Lösung von Pikrinsäure in Wasser, oder von pikrinsaurem Ammonium eine Auflösung von neutralem essigsaurem Blei oder schwefelsaurem Kupfer, so entsteht kein Niederschlag. Fügt man aber nur eine geringe Menge von Alkali (wässerigem Ammoniak) hinzu, so entsteht bei Anwesenheit von Bleiacetat ein röthlich gelber, von Kupfersulfat ein gelbgrüner in verdünnten Lösungen, in concentrirten dagegen prächtig hellgrüner Niederschlag. Ist die Pikrinsäurelösung sehr verdünnt,

dann ist der Niederschlag des Kupfersalzes undeutlich. 1 Millig. Pikrinsäure in 5 C.C. Wasser gelöst, gab einen kaum sichtbaren Niederschlag, der sich erst nach einiger Zeit deutlich abgelagert hatte. Eine Lösung, die nur $^1/_2$ Millig. Pikrinsäure enthielt, blieb auf Zusatz von einigen Tropfen gelösten schwefelsauren Kupferoxyd-Ammoniaks anfangs klar; nach 24 Stunden hatte sich ein deutlich wahrnehmbarer Niederschlag abgeschieden, in welchem die Pikrinsäure noch mit Sicherheit nachzuweisen war. Die erwähnte Verdünnung scheint jedoch die Grenze zu sein, über welche hinaus die Erkennung schwierig wird. Die Niederschläge sind in Ammoniak unlöslich; durch Behandeln mit Wasser werden sie zerlegt.

Bei weitem charakteristischer ist das Verhalten des Trinitrophenols zu basisch essigsaurem Blei (Bleiessig), mit welchem es hellgelbe, oft schön krystallinische Niederschläge giebt. Die Reaction ist äusserst empfindlich und tritt noch bei grosser Verdünnung ein. Um ihre Grenze zu ermitteln wurden folgende Versuche gemacht:

1 Millig. Pikrinsäure in 5 C.C. Wasser gelöst, gab mit wenigen Tropfen Bleiessig eine gelbliche Trübung; nach 12 Stunden reichlicher krystallinischer gelber Niederschlag.

$^1/_2$ Millig. Pikrinsäure; dieselbe Erscheinung, Niederschlag nur quantitativ geringer.

$^1/_{10}$ Millig. Pikrinsäure; schwach gelbe Trübung, später deutlich gelber Niederschlag.

$^1/_{20}$ Millig. Pikrinsäure; starke Opalisirung, später sehr schwacher, aber noch deutlich gelber Niederschlag. Derselbe wurde durch Decantiren getrennt, mit einem Tröpfchen Schwefelsäure zerlegt, die Flüssigkeit in einem Schälchen mit Ammoniak übersättigt und zur Trockne verdunstet. Wurde der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen, so resultirte eine schwach gelbe Lösung, die auf einem Uhrglase oder in einem Porzellanschälchen durch Zusatz weniger Tropfen einer Cyankaliumlösung beim Erwärmen sehr deutlich geröthet wurde.

Das Trinitrophenol ist demnach in minimalen Mengen durch basisch essigsaures Blei nachzuweisen, wenn es nicht mit andern organischen Körpern gemengt ist, die ebenfalls durch Bleiessig gefällt werden. Die Niederschläge werden durch verdünnte Schwefelsäure leicht zerlegt, unter Abscheidung von unlöslichem Bleisulfat, während Pikrinsäure gelöst bleibt. Auch durch anhaltende Behandlung mit Wasser werden sie zersetzt; während ein Theil des Salzes

in Lösung geht, bleibt eine anscheinend noch mehr basische Verbindung von dunkel- bis pomeranzengelber Farbe zurück. Ein ähnliches Verhalten gegen Bleisalze zeigt auch das pikrinsaure Ammonium und wahrscheinlich alle löslichen pikrinsauren Salze.

Den neutralen Blei- und Kupfersalzen analog giebt die Pikrinsäure auch mit dem Chlorcalcium und mit dem Chlorbaryum keine Reaction. Auch gegen basisches Chlorcalcium verhält sie sich indifferent. Setzt man aber einer Chlorbaryumlösung einige Krystalle von Aetzbaryt hinzu und zu dieser Lösung eine nicht zu verdünnte Auflösung von Pikrinsäure, so entsteht ein rother Niederschlag. Mit dem basisch salpetersauren Wismuth und mit dem Wismuthoxydchlorid scheint das Trinitrophenol sich nicht zu vereinigen oder zu zersetzen. Fällt man die neutralen Salze mit wässeriger Pikrinsäurelösung, so erhält man zwei weisse Niederschläge.

In ihren Reactionen gegen Bleisalze verhalten sich einige andere organische Farbstoffe dem Trinitrophenol ähnlich. So werden die gelben Farbstoffe aus der Rinde von Quercus tinctoria L. (Quercitron) und aus dem Holze der Broussonetia tinctoria Kth. (Gelbholz) durch Bleiacetat als gelbe Niederschläge gefällt. Die Verbindungen dieser oder ähnlicher Farbstoffe mit dem Blei, denen man bei der Untersuchung gelber und grüner Aquarellfarben nicht selten begegnet, sind jedoch von denen der Pikrinsäure leicht zu unterscheiden. Sie werden wie diese durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt; aber die Lösungen der Farbstoffe selbst werden weder durch Cyankalium verändert, noch durch Zinnoxydul-Kali reducirt. Auch sind die Niederschläge niemals wie in der Pikrinsäure hell- und weingelb. Der Farbstoff der Quercitronrinde wird vielmehr durch das neutrale essigsaure Blei als dunkelgelber, bei künstlichem Licht braungelber, der des Gelbholzes als pomeranzenfarbener, durch basisches Bleiacetat aber als bräunlicher Niederschlag gefällt.

Auch von einem wasserlöslichen Anilingelb des Handels sind die Pikrinsäurelösungen nicht schwer zu unterscheiden. Jenes löst sich zu einer rothgelben, bei sehr bedeutender Veränderung reingelben Flüssigkeit, die durch Bleiessig nur sehr unvollständig gefällt, durch Cyankalium nicht verändert, durch Salzsäure aber sofort purpurn gefärbt wird.

Versetzt man eine nicht zu sehr verdünnte Lösung des Trinitrophenols mit einer wässerigen Auflösung von Anilingrün (Methyl-

grün, ($C^{20}H^{16}[CH^3]^5N^3$) so sondert sich ein grüner Niederschlag aus, eine Verbindung der Pikrinsäure mit der letztgenannten Base. Der Niederschlag wird durch vieles Wasser zersetzt, und theilweise zu einer blaugrünen Flüssigkeit aufgelöst. Mit sehr verdünnter Essigsäure bildet er eine smaragdgrüne Lösung; Salzsäure löst ihn ebenfalls mit safrangelber Farbe, die Lösung wird beim Verdünnen grün. In Ammoniak ist er mit tiefgelber Farbe löslich. Verdunstet man die ammoniakalische Lösung, verdünnt mit Wasser, setzt Bleiessig hinzu, so entsteht ein grünlicher Niederschlag, der später reingelb wird.

Bei dem Mangel an Methoden, das Trinitrophenol in organischen Gemengen in fester und bestimmbarer Form abzuscheiden, erschien das Verfahren beachtenswerth. Die Prüfung desselben ergab jedoch, dass die Reaction weder empfindlich noch sicher ist. Gegen Bier verhält sich der Anilinfarbstoff freilich indifferent; aber auch selbst 0,005 g. Pikrinsäure, die einem Liter Bier zugesetzt waren, wurden durch das Reagens nicht angezeigt. Für die Untersuchung des Bieres ist demnach die Methode werthlos.

Auch mit einigen organischen Basen (Alkaloïden) giebt das Trinitrophenol unlösliche Verbindungen. Löst man neutrales schwefelsaures Chinin in schwefelsäurehaltigem Wasser, so dass ein Theil des Chininsalzes ungelöst bleibt, filtrirt von letzterm die Flüssigkeit ab und setzt zu derselben eine wässerige Lösung von Pikrinsäure, so entsteht ein lebhaft gelber Niederschlag. Anwesenheit einer geringen Menge freier Schwefelsäure scheint seine Entstehung nicht zu beeinträchtigen. Aethylalkohol löst ihn mit Leichtigkeit auf; Lösungen, die viel Weingeist enthalten, werden daher nicht gefällt. In Bier, welches Pikrinsäure enthält, entsteht er nicht, auch nicht nach dem Abstumpfen der freien Säure.

Das Trinitrophenol wird leicht durch Reductionsmittel, schwieriger durch oxydirende Körper zersetzt. (Von Chamäleon, mit Pikrinsäurelösung gekocht, werden jedoch bedeutende Mengen reducirt.) Fügt man zu einer wässerigen Auflösung von Pikrinsäure Zinnchlorür hinzu, so scheidet sich ein gelbbrauner Niederschlag aus. Setzt man aber nur sehr wenig Ammoniak hinzu, oder hat man kalische Zinnoxydullösung[1] zugesetzt, so wird die Flüssigkeit roth. Die Farbenveränderung beruht auf der Reduction der Pikrinsäure zu

1) Zinnoxydul-Kali, erhalten durch Fällung von Zinnchlorürlösung mit Kaliumhydroxyd, bis der entstandene Niederschlag sich eben gelöst hat.

Pikraminsäure — Dinitroamidophenol $C^6H^2(NO^2)^2(NH^2)OH$ — und ist gleichfalls für die Erkennung derselben charakteristisch. Eine ähnliche Wirkung hat Schwefelwasserstoff auf eine alkoholische Lösung von Pikrinsäure; schnell und schön wird eine Pikrinsäurelösung durch Schwefelammonium geröthet.

Bringt man Pikrinsäure oder ein pikrinsaures Salz mit verdünnter Schwefelsäure und Zink zusammen und lässt den nascirenden Wasserstoff kurze Zeit einwirken, so erhält man eine gelbröthliche trübe Flüssigkeit. Giesst man dieselbe ab, setzt ihr ein vielfaches Volumen Aethylalkohol zu, lässt einige Zeit stehen und filtrirt, so wird die Flüssigkeit grünlich und geht endlich durch Blauviolett in Rothviolett über.

Erwärmt man eine selbst sehr geringe Menge von Pikrinsäure, viel weniger als 1 Millig., oder von pikrinsaurem Alkali mit Salzsäure und Zinnchlorür, lässt erkalten,, setzt eine minimale Menge chlorsaures Kalium hinzu, und erwärmt schwach, so wird die Flüssigkeit grüngelb, zuletzt schön blau; ein höchst geringer Ueberschuss von chlorsaurem Kalium reicht hin, die Farbe zu zerstören, die sich durch erneute Reduction mittels Zinnsalz meist nur unvollkommen wiederherstellen lässt. Die Methode erfordert Uebung und ist nur bei reinem Material brauchbar; sie verliert ihren Werth, wenn organische Körper wie Zucker u. dergl. zugegen sind, die durch Erhitzen mit Säuren zersetzt und gebräunt werden.

Versetzt man eine Lösung von Pikrinsäure oder pikrinsaurem Alkali mit Cyankalium und erwärmt, so wird dieselbe nach dem Grade der Verdünnung heller oder dunkler roth, und aus concentrirten Lösungen scheidet sich ein braunrothes Salz aus. Trocknet man dasselbe auf einem Stückchen Papier, nähert es dann der Lampenflamme, so verpufft es lebhaft. Bei diesem Farbenwechsel ist die Pikrinsäure in eine neue Säure übergegangen, die Phenylpurpursäure ($C^8H^5N^5O^6$) und die erwähnte explosive Verbindung ist das Kaliumsalz derselben. Auf diesem Verhalten der Pikrinsäure beruht eines ihrer wesentlichsten Erkennungsmittel. (Eine der Phenylpurpursäure ähnliche Verbindung, die Kresylpurpursäure, entsteht in gleicher Weise wie jene durch Einwirkung von Cyankalium auf Trinitrokresol.) Die Reaction ist ebenso empfindlich als sicher. Versuche ergaben, dass eine Lösung von Pikrinsäure, die nur $^1/_{20}$ Millig. enthielt und einen schwach gelben Farbenton besass, durch einen Tropfen einer mässig verdünnten Lösung

von Cyankalium beim Erwärmen in ein ziemlich lebhaftes Roth überging. — Umgekehrt ist daher auch die Pikrinsäure ein empfindliches Reagens auf die Alkali-Cyanmetalle.

Erwähnenswerth ist das Verhalten des Trinitrophenols zu sulfocyansauren Salzen. Setzt man zu einer nicht ganz gesättigten wässerigen Lösung desselben eine Auflösung von Rhodankalium (1 : 10) und erwärmt, so bleibt die Flüssigkeit anfangs klar. Bald entstehen aber zahlreiche gelbliche Krystallnadeln, die das auffallende Licht prachtvoll grün und roth reflectiren. Trennt man die Krystalle von der Flüssigkeit, trocknet sie und berührt sie mit einem glühenden Körper, so explodiren sie äusserst heftig.

In Gemengen mit nicht gefärbten organischen Körpern wie Zucker u. dergl. ist es nicht schwierig, die Pikrinsäure zu ermitteln. Ein solcher Zucker z. B. wird durch Salzsäure fast entfärbt, Ammoniak stellt die gelbe Farbe wieder her, Schwefelammonium färbt ihn rothgelb. Trägt man einen Tropfen Cyankaliumlösung auf Bonbons oder anderes mit Pikrinsäure gefärbtes Confect, so wird es röthlich bis braunroth und mit Wasser zerfliesst es zu einer rosenrothen Flüssigkeit. Löst man mit Pikrinsäure gefärbten Zucker in wenig Wasser, setzt Zinnchlorür hinzu, dann Ammoniak, so erhält man einen schön blassrothen Niederschlag. Um zu ermitteln, ob die Pikrinsäure noch bei sehr grosser Verdünnung in Zucker u. s. w. nachzuweisen sei, wurden 2 g. Zucker mit $^1/_{10}$ Millig. Pikrinsäure gemischt, die Mischung mit einem Tropfen Ammoniak versetzt, dann mit Alkohol befeuchtet, und alsdann getrocknet. Sie besass eine hellgelbe Färbung und schwach bitterlichen Geschmack. 2 Decig. der Mischung enthaltend $^1/_{100}$ Millig. Pikrinsäure wurden durch einen Tropfen Cyankaliumlösung schön rosenroth gefärbt. Der Rest von 1,8 g. des Zuckers wurde mit absolutem Alkohol wiederholt ausgezogen, die Lösung verdunstet, und der rein gelbe Rückstand in wenig Wasser gelöst. Aus der Auflösung wurde durch Bleiessig ein gelber Niederschlag gefällt und aus der Zersetzung desselben mittelst Schwefelsäure resultirte eine Lösung, die nach den angeführten Methoden weiter untersucht werden konnte.

Besondere Beachtung verdient endlich die Eigenschaft des Trinitrophenols mit stickstoffhaltigen Geweben direct und ohne Anwendung eines Beizmittels sich zu vereinigen. Wolle und Seide mit einer wässerigen Lösung von Pikrinsäure zusammengebracht, färben sich dauernd gelb, während reiner Zellstoff — Cellulose —

den Farbstoff zwar auch aufnimmt, aber schon durch Behandlung mit Wasser an dieses wieder abgiebt. Dieses Verhalten der Pikrinsäure nur allein zu ihrer Erkennung in gefärbten Flüssigkeiten zu benutzen ist unzulässig, da auch andere Farbstoffe ähnliche Erscheinungen zeigen können.

Absoluter Alkohol, Salzsäure, verdünnte Aetzlaugen entziehen so gefärbten Woll- oder Seidenstoffen die Pikrinsäure ganz oder theilweise. Bringt man in die salzsaure Lösung ein Stückchen Zink und lässt den Wasserstoff eine Zeitlang einwirken, entfernt das Zink und setzt Aethylalkohol zu, so tritt nach einiger Zeit die schon erwähnte Erscheinung ein.

Digerirt man so gefärbte Stoffe mit wässerigem Ammoniak, verdunstet die Lösung, so bleibt pikrinsaures Ammonium zurück, welches mit Bleiessig und mit Cyankalium die angeführten Reactionen giebt, die über die Anwesenheit des Trinitrophenols keinen Zweifel zulassen. In gelb gefärbter Wolle konnte dasselbe so leicht nachgewiesen werden. Legt man ein Stückchen derselben in ein Schälchen, betupft es mit einer Lösung von Cyankalium oder Schwefelammonium und erwärmt, so lässt sich durch die Farbenveränderung das Trinitrophenol ohne Weiteres entdecken.

Auch zu gemischtem Grün wird die Pikrinsäure in Verbindung mit blauen Pigmenten benutzt. Auf die Natur der letztern ist bei der Untersuchung besondere Rücksicht zu nehmen, und da die blauen Farbstoffe sehr verschieden sein können, ist es zweckmässig, mit verschiedenen Reagentien Versuche anzustellen. Berlinerblau, Indigblau bleiben bei der Behandlung mit verdünnter Salzsäure zurück, während das Trinitrophenol in Lösung geht. Das Grün von künstlichen Blättern, womit Conditorei-Waaren verziert zu werden pflegen, enthielt nach einer Untersuchung einen bleihaltigen gelben Farbstoff, wahrscheinlich durch Pikrinsäure nüancirt, und als blauen Farbenkörper Berlinerblau. Grüne Möbelstoffe waren mit Pikrinsäure und Indigblau gefärbt.

Um die Pikrinsäure im Bier nachzuweisen, sind verschiedene Methoden in Vorschlag gebracht worden. Mit Bleiessig ist hier nichts zu erreichen, da eine grosse Anzahl anderer Stoffe gleichzeitig mit dem Trinitrophenol gefällt werden.

Thierische Kohle, in geringer Menge einer Pikrinsäurelösung zugesetzt, entfärbt diese nicht oder nur zum Theil; wird ihre Menge aber bis zu einem gewissen Punkte vermehrt, dann kann alle Pikrin-

säure von der Kohle gebunden werden. Bier, dem Pikrinsäure zugesetzt war, wurde mit frisch geglühter Thierkohle digerirt, darauf filtrirt. Das Filtrat war fast gänzlich farblos und enthielt keine Spur von Pikrinsäure. (cfr. König, die menschlichen Nahrungs- und Genussmittel.) Zur Nachweisung des Trinitrophenols im Bier muss man daher andere Methoden anwenden, und erreicht den Zweck nach meinen Erfahrungen am besten auf folgende Weise:

200 C. C. des zu untersuchenden Bieres (für grössere Mengen sind selbstverständlich die folgenden Zahlen entsprechend zu erhöhen) werden im Dampfbade zur Syrupsconsistenz verdunstet. Den Rückstand bringt man in ein Kölbchen, setzt 50 C. C. 90 Proc. Aethylalkohol zu, lässt 24 Stunden stehen unter wiederholtem starken Schütteln, filtrirt und behandelt den Rückstand mit etwa 30 C. C. Alkohol in derselben Weise. Die gemischten Filtrate werden zur Syrupsconsistenz verdunstet, dem Rückstand 4 — 5 Tropfen verdünnte Schwefelsäure (1 : 3) und darauf in einem mit Kork zu verschliessenden Reagircylinder das 5 — 6 fache Volumen Aether zugesetzt. Nach starkem und andauerndem Schütteln der Mischung wird der Aether decantirt, und das Verfahren mit einer neuen Aethermenge und unter Zusatz von 2 — 3 Tropfen Schwefelsäure wiederholt. Die gemischten ätherischen Lösungen werden in einem Porzellanschälchen möglichst ohne Wärme verdunstet, der Rückstand, zu etwa 5 — 10 C. C mit Wasser verdünnt, wird event. filtrirt, dann mit Ammoniak neutralisirt. Die Lösung kann jetzt nach den angegebenen Methoden auf Pikrinsäure untersucht werden, wobei auf die Anwesenheit von schwefelsaurem Salz natürlich Rücksicht zu nehmen ist.

Was die quantitative Bestimmung derselben anlangt, so ist vorgeschlagen, die Pikrinsäure in ähnlicher Weise (ohne vorherigen Zusatz von Schwefelsäure) und zuletzt durch Behandeln mit Chloroform möglichst rein darzustellen, und sie in diesem Zustande zu wägen. Das Verfahren hat mich indess nicht vollständig befriedigt, und es bleibt stets eine missliche Sache, so geringe Quantitäten eines Körpers von zweifelhafter Reinheit in einer Schaale, worin man seine Lösung verdunstet hat, durch die Waage zu bestimmen. Es liegt dagegen nahe, die ausserordentliche Färbekraft des Trinitrophenols zur quantitativen Schätzung zu verwerthen, und aus der Intensität der Färbung einer Lösung auf ihren Gehalt zu schliessen, was schon von Trommsdorff bei der Untersuchung von Trinkwässern im Principe vorgeschlagen, und bei der Bestimmung des Ammo-

niaks und der salpetrigen Säure praktisch und mit Erfolg durchgeführt ist. Meine Versuche in dieser Richtung führten zu befriedigenden Resultaten.

Zur vergleichenden Bestimmung dient eine Lösung, die in 100 C.C. genau 0,1 g. reine fast farblose Pikrinsäure enthält; jeder C.C. enthält also 1 Millig. Misst man mit Hülfe einer in $^1/_{100}$ C.C. getheilten 1 C.C.-Pipette Quantitäten von $^2/_{10}$, $^4/_{10}$, $^6/_{10}$ oder von $^1/_{10}$, $^3/_{10}$, $^5/_{10}$ C.C. ab, setzt zu jeder 1—2 Tropfen Ammoniak und bringt sie in verschiedene Reagircylinder, die genau gleiche Grösse haben, und bis zur Marke 100 C.C. fassen, fällt mit sehr schwach ammoniakalischem Wasser bis zur Marke auf und betrachtet die Färbung der Lösung von oben, indem man die Cylinder in kurzer Entfernung über einem Porzellanteller hält, so lassen sich Differenzen von $^2/_{10}$ Millig. noch recht wohl unterscheiden. Steigt der Gehalt bis über $^5/_{10}$ bis $^6/_{10}$ Millig., so wird die Unterscheidung schwieriger. Ein fernerer Uebelstand ist es, dass die Differenzen bei künstlicher Beleuchtung nicht wahrzunehmen sind, und dass sehr geringe Mengen fremder Körper die gelbe Färbung beeinflussen können. Diese Schwierigkeiten werden grösstentheils beseitigt, wenn man anstatt der gelben die rothe Färbung, die Pikrinsäurelösungen durch Cyankalium erleiden, zu diesen Versuchen wählt. Das Verfahren gestattet vergleichende Bestimmungen bis zu 1 Millig. in 100 C.C. und da, soviel mir bekannt, andere Stoffe an dieser Rothfärbung nicht theilnehmen, auch eine hinlänglich genaue Bestimmung. Man verfährt dabei ganz in der erwähnten Weise, indem man Probeflüssigkeiten von genau abgemessenen Quantitäten herstellt, diese zunächst mit Ammoniak schwach übersättigt, bis auf etwa 10 C.C. verdünnt, zu jeder dieselbe Tropfenzahl einer Cyankaliumlösung (5 bis 10 Tropfen einer 10procentigen Lösung sind mehr als ausreichend) hinzufügt und bis auf einen bestimmten Punkt — ca. 80° C. — erwärmt. Man füllt dann mit schwach ammoniakhaltigem Wasser bis zur Marke auf, und vergleicht damit die genau in derselben Art und Verdünnung dargestellte Auflösung des Aetherrückstandes. Ist die letztere zu stark gefärbt, so kann man durch Verdünnung eines aliquoten Theiles leicht die Uebereinstimmung mit der Probeflüssigkeit herstellen. Dem Roth ist zuweilen ein schwach gelblicher Ton beigemengt, der von sehr kleinen Mengen eines harzigen Körpers herzurühren scheint. Zur möglichsten Beseitigung desselben ist eine sorgfältige Behandlung des Aetherrückstandes durch Verdün-

nung mit Wasser, Absetzenlassen, wiederholtes Filtriren erforderlich. Eine fernere nothwendige Bedingung für die colorimetrische Bestimmung ist, dass die zu untersuchende Flüssigkeit sowohl, als auch die Probeflüssigkeiten möglichst gleichzeitig hergestellt werden, da die Intensität der Färbung bis zu einer gewissen Zeitdauer zunehmen kann.

Mittheilung aus dem pharmaceutischen Institute zu Strassburg.

Ueber das Colocynthin.

Von Gustav Henke.

Meissner[1] war der erste, welcher sich mit einer genaueren Untersuchung der Koloquinten (Citrullus Colocynthis) befasste. Er hat auch in seiner Schrift das wenige bis zu Anfang unseres Jahrhunderts über diesen Gegenstand Bekannte aufgezeichnet. Seine Arbeit ist aber ohne weiteren wissenschaftlichen Werth, da es ihm nicht gelungen war, die den Koloquinten eigenthümlichen Bestandtheile, hauptsächlich das Colocynthin, den Hauptträger des Bitterstoffes rein zu isoliren.

Nach ihm haben sich Braconnot, Vauquelin, Lebourdais, Herberger, Bastick, Hübschmann und Walz mit der Untersuchung dieser Droge weiter beschäftigt. Nach 1861 ist nichts mehr darüber veröffentlicht worden.

Vauquelin[2] zog das von den Kernen befreite Fruchtfleisch der Koloquinten mit Wasser aus, dampfte es zur Extractdicke ein und wollte das Colocynthin als auf dem Extracte ausgeschiedene ölartige Tropfen erhalten haben. Dieselben sind allerdings ziemlich bitter, lösen sich aber in Aether, was reines Colocynthin nicht thut.

Braconnot[3] stellt sich ebenfalls ein wässriges Extract dar, behandelt dies mit starkem Alkohol, verdampft die alkoholische Lösung zur Trockne, wäscht dann abermals mit Wasser aus und nennt das Zurückbleibende: Colocynthin.

---

1) Neues Jahrbuch der Pharmacie 1818, 22.

2) Dasselbe, 1818. Band 2. Abth. 1.

3) Magaz. für Pharmacie 9, 62 und Journal de physique, de chimie 1819.

Da wirkliches Colocynthin aber im Wasser löslich ist, so hat er es wahrscheinlich mit diesem selbst nicht zu thun gehabt.

Lebourdais[1] hat zuerst zur reinen Herstellung des Bitterstoffes Thierkohle angewendet. Er behandelt den wässrigen Auszug mit Bleiessig, fällt dadurch alle organischen Stoffe mit Ausnahme des Colocynthins, dunstet die Lösung ein, behandelt das so erhaltene Extract mit Alkohol und darauf die alkoholische Lösung mit Thierkohle. Dann wäscht er die Thierkohle so lange mit Wasser bis aller Bitterstoff in Lösung gegangen ist und lässt verdunsten.

Lebourdais kann auf diese Manier Colocynthin dargestellt haben, doch ist seine Art und Weise der Darstellung nicht empfehlenswerth, da die Thierkohle den gesammten Bitterstoff nicht immer ganz vollständig bindet und dann das Waschen mit Wasser längere Zeit beansprucht. Auch scheint sein Präparat nicht die nöthige Reinheit besessen zu haben, da Thierkohle ausser dem Colocynthin auch noch einen Theil des, in heissem Wasser, wenn auch nur sehr schwer löslichen bitteren Harzes mit aufnimmt. Derselbe giebt auch nicht einmal an, wie er den mit Blei verunreinigten Auszug wieder davon befreit hat.

Herberger[2] schlägt das Verfahren Lebourdais ein, behandelt aber die mit Bleiessig versetzte Lösung zur Entfernung des Bleies mit Schwefelsäure, verdampft zur Syrupdicke und versetzt mit Ammoniak. Die entstehenden Flocken löst er in Alkohol, behandelt die Lösung zur Entfärbung mit Thierkohle und dunstet zur Trockne ein. Herberger hat es sicherlich nicht mit Colocynthin, sondern mit irgend einem anderen Körper zu thun gehabt, denn reines Colocynthin wird aus saurer wässriger Lösung nicht mit Ammoniak gefällt, sondern es löst sich sogar in einer geringen Menge Ammoniak schon in der Kälte sehr leicht auf.

Einfacher ist das Verfahren Basticks[3]. Er fällt den wässrigen Auszug, nachdem er ihn bis zum Kochen erhitzt hat mit Bleiessig. Entfernt darauf das Blei aus dem Filtrate mit Schwefelsäure und verdampft zur Trockne. Ueber die näheren Eigenschaften seines Präparats sagt er gar nichts weiter, auch hat er es keiner genaueren chemischen Untersuchung unterworfen.

---

1) Annales de chimie et de physique. tom. 24, sér. 3.
2) Buchner's Repert. 19, 260 und 35, 363.
3) Pharm. Journ. and Transact. 10, 239.

Hübschmann[1] behandelte das von den Kernen befreite Fruchtfleisch zuerst mit Spiritus von 90° Tr. und zwar durch Auskochen, setzte etwas Wasser hinzu und destillirte den Alkohol ab. Der zurückgebliebene Rückstand bestand aus einem Harze und einer darüber stehenden wässrigen Flüssigkeit. Dieselbe wurde vom Harze getrennt, filtrirt und mit kohlensaurem Kali versetzt. Der entstandene Niederschlag wurde von der Flüssigkeit geschieden, getrocknet und in starkem Alkohol gelöst, darauf mit dem achtfachen Volumen Aether gemischt und stehen gelassen. Die vom entstandenen Bodensatze abfiltrirte Lösung wurde mit Knochenkohle geschüttelt, filtrirt und zur Trockne verdunstet.

Das sehr umständliche Verfahren Hübschmanns hat neben der sehr geringen Ausbeute noch das Nachtheilige, dass bei zu langem Schütteln mit Thierkohle ein Theil des Bitterstoffs daran gebunden wird. Auch dürfte die Eigenschaft des kohlensauren Kalis das Colocynthin, wenn auch nur wenig zu lösen, einer rationellen Darstellung im Wege stehen.

Walz[2] hat sich zuletzt mit der genaueren Untersuchung der Koloquinten beschäftigt und seine Erfahrungen darüber im weitschweifiger und unklarer Weise zusammengestellt.

Da es nun meine Absicht ist, nur über das Colocynthin zu sprechen, so will ich auf die Anzahl aller anderen von ihm dargestellten und zum Theil sehr zweifelhaften Körper nicht näher eingehen.

Walz zog die Koloquinten in der Kälte 4—5 Mal mit Alkohol von 8,40 spec. Gew. aus, destillirte denselben ab und verdampfte zur Trockne.

Hierauf behandelte er den Rückstand mit kaltem Wasser, fällte die wässrige Lösung zuerst mit Bleizucker und nach Abscheidung des entstandenen Niederschlags mit Bleiessig. Aus dem Filtrate entfernte er das Blei durch Schwefelsäure und versetzte es mit einer wässrigen Gerbsäurelösung. Der entstandene Niederschlag wurde mit der Flüssigkeit erwärmt, der zu einer harzigen Masse zusammengeballte Niederschlag darauf durch Filtration gesondert und so lange mit Wasser behandelt, als dieses noch etwas löste.

Der verbliebene Rückstand wurde noch feucht in Weingeist gelöst. Diese Lösung behandelte er dann mit Bleiessig, bis keine

1) Schweiz. Zeitschrift für Pharmacie 3. Jahrg. 1858. 216.

2) Neues Jahrbuch d. Pharm. 1858, 225.

Reaction von Gerbstoff mehr zu finden war, entfernte aus dem Filtrate das vorhandene Blei und digerirte einige Zeit mit Thierkohle. Das erhaltene Filtrat verdunstete er zur Trockne und behandelte es so lange mit Aether, bis nichts mehr gelöst wurde. Der Rückstand ist das Colocynthin.

Wird dieses in Alkohol gelöst, so soll es beim sehr langsamen Verdunsten in weissgelben Büscheln krystallisiren. Die Elementaranalyse ergab ihm

$$C = 59{,}73$$
$$H = 8{,}64$$
$$O = 32{,}64$$

wofür er die Formel $C^{56}H^{12}O^{23}$ aufstellte. Beim Behandeln mit Säuren bildete sich aus dem Colocynthin neben Zucker, unter Abscheidung ein neuer in Aether löslicher Körper, das Colocyntheïn. Für das Colocyntheïn fand er

$$C = 65{,}99$$
$$H = 8{,}01$$
$$O = 26{,}00$$

so dass daraus die Formel $C^{44}H^{32}O^{13}$ resultirte. Für den erhaltenen Zucker setzt er $C^{12}H^{10}O^{10}$, so dass

$C^{44}H^{32}O^{13}$ Colocyntheïn
$+ C^{12}H^{10}O^{10}$ Rohrzucker
$= C^{56}H^{42}O^{23}$ Colocynthin ist.

Ich suchte mir nun das Colocynthin auf folgende Weise darzustellen. Fünf Kilo von den Kernen befreite Koloquinten des Handels wurden zerkleinert und mit rectificirtem Weingeist, verdünnt mit der gleichen Gewichtsmenge Wassers, 4 Mal in der Wärme ausgezogen. Die Filtrate wurden vereinigt, der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Wasser erschöpft und filtrirt. Das klare hellgelbe Filtrat wurde darauf mit einer concentrirten wässrigen Gerbsäurelösung versetzt und der dadurch entstandene sehr reichliche weisse Niederschlag absetzen gelassen. Da dies jedoch längere Zeit währte, wurde zur Beschleunigung etwas Bimssteinpulver hinzugefügt, hierauf der Niederschlag abfiltrirt, gut ausgewaschen und mit frisch gefülltem Bleicarbonat im Wasserbade zur Trockne verdunstet. Mit kochendem absolutem Alkohol behandelt wird das Colocynthin sofort gelöst, wo es nach dem Verdunsten und Trocknen über Schwefelsäure eine spröde, colophoniumähnliche Masse darstellt. Zerrieben bildet es ein luftbeständiges, lockeres und hellgelbes Pulver.

Das Colocynthin ist auf Lackmuspapier ohne Reaction und löst sich in 20 Theilen kalten und 16 Theilen warmen Wassers, Walz giebt fälschlich 8 Theile kaltes und 6 Theile warmes an; ebenso mit heller klarer Farbe sehr leicht in Weingeist, doch schwerer in absolutem Alkohol. Versetzt man die alkoholische Lösung mit einem Ueberschuss von Aether, so scheidet sich das Colocynthin in Form von weissen Flocken wieder aus.

Es ist unlöslich in Chloroform, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Petroleumäther. Auf dem Platinblech erhitzt, verbrennt es ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Gelöst wird das Colocynthin ausser von Wasser und Weingeist noch sehr leicht von Ammoniak und wässriger Chromsäurelösung.

Concentrirte Schwefelsäure löst es schon in der Kälte zu einer tiefrothen Flüssigkeit, welche beim Erwärmen das Colocynthin sofort zerstört; verdünnte Schwefelsäure ist ohne jede Einwirkung.

Concentrirte Salpetersäure in der Kälte löst es mit hellrother, in der Wärme mit etwas dunklerer Farbe, ebenso verdünnte Salpetersäure, nur geht die Einwirkung viel langsamer vor sich.

Mit concentrirter Salzsäure behandelt, bildet es schon in der Kälte eine hellgelbe klare Flüssigkeit, welche beim Kochen unter Abscheidung eines schwierigen dunkelgrauen Körpers zersetzt wird; verdünnte Salzsäure löst es nur unter Anwendung von Wärme.

Von frischem Chlorwasser wird es nur sehr langsam gelöst.

Ebenso geht es, mit Natron- oder Kalilauge längere Zeit gekocht, vollständig mit gelber Farbe in Lösung.

Gerbsäure fällt die wässrige Lösung des Colocynthins vollständig unter Bildung eines sehr reichlichen, gross-flockigen weissen Niederschlags; Bleizuckerlösung bringt nur eine sehr schwache weisse Trübung hervor.

Ohne Einwirkung auf die Lösung in Wasser sind: Bleiessig, Eisenchlorid, salpetersaures Silber, Kalkwasser, Eisenvitriol, Blutlaugensalz, Sublimat, Ammoniak und die Alkalien.

Mit Aetzkali erhitzt entwickeln sich keine Dämpfe von Ammoniak, es ist also stickstofffrei.

Mit Fehling'scher Lösung behandelt, bewirkt die Auflösung des Colocynthins in Wasser sehr bald Reduction, während Walz diese wichtige Thatsache verschweigt. Versetzt man die wässrige Lösung mit einigen Tropfen Schwefelsäure, so entsteht eine schwache Trübung.

Trotzdem Walz das Colocynthin krystallinisch erhalten haben will, so scheiterten alle nur möglichen, im Verlaufe eines halben Jahres angestellten Krystallisationsversuche sowohl mit dem Walz- wie Bastick- wie Hübschmann'schen, wie meinem Colocynthin; es blieben stets schmierige, nach dem vollständigen Austrocknen spröde Massen zurück.

Was die Spaltung des Colocynthins beim Kochen mit concentrirter Schwefelsäure oder concentrirter Salzsäure in Rohrzucker und Colocyntheïn betrifft, so erscheint diese ganze Sache sehr unwahrscheinlich.

Nach Walz soll nur die mit Säuren behandelte wässrige Lösung alkalisches Kupfertartrat reduciren, während doch schon beim ganz gelinden Erwärmen der einfachen Lösung ohne jeden Säurezusatz sehr bald Reduction eintritt.

Ausserdem wird beim Erwärmen, wenn auch nur mit sehr wenig concentrirter Schwefelsäure, das Colocynthin sofort verkohlt. Beim Behandeln mit concentrirter Salzsäure in der Wärme wird allerdings ein schwarzgrauer schmieriger Körper ausgeschieden, welcher gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet sich aber nicht vollständig wie Walz angiebt, — sondern nur zum Theil in Aether löst. Die von diesem schmierigen Körper, welchen er Colocyntheïn genannt hat, abgeschiedene Flüssigkeit reducirt ebenfalls Fehling'sche Lösung, doch dürfte die Bildung von Rohrzucker, wie er angiebt, sehr stark zu bezweifeln sein.

Meine ganze Ausbeute von fünf Kilog. Koloquinten betrug an reinem Colocynthin kaum 30 g. Die Angaben von Walz, welcher gegen 2 % erhalten haben will, werden also auch nach dieser Richtung hin nicht bestätigt.

Während meiner ganzen Arbeit mit den gewöhnlichen Koloquinten des Handels bin ich zu der Einsicht gekommen, dass es sich, um ein wirklich sicheres und zuverlässiges Resultat zu erreichen, nur mit frischer Waare zu arbeiten lohnt, — und dies möge Anderen vorbehalten sein!

B. Monatsbericht.

Nachweis von Arsenik in Gebrauchsgegenständen von H. Fleck. In einem längeren, den Nachweis von Arsenik behandelnden Artikel wendet sich Verf. zunächst gegen die zu einer wirklichen Manie gewordene Jagd auf arsenikhaltige Gebrauchsgegenstände (das trifft auch auf viele pharmaceutisch-chemische Artikel zu [d. Ref.]) und weist darauf hin, dass die blosse Anwesenheit von Arsenik oder anderen Mineralgiften die Objecte an sich noch nicht gesundheitsschädlich mache, sondern hierbei vor Allem die Menge des Giftes, die Art seiner Befestigung auf dem Objecte und die Verwendungsweise des letzteren in Betracht zu ziehen seien. Arsenik ist eines der weitverbreitetsten Elemente, es findet sich im Mineral- und im Pflanzenreiche in Spuren fast überall vertreten und es ist viel leichter für den Chemiker, Spuren von Arsenik zu finden, als die Abwesenheit desselben sicher festzustellen. Das Untersuchungsverfahren muss jederzeit dem vorliegenden Objecte angepasst, es darf nicht nach Schablonen gearbeitet werden; jede Methode hat nur relativen Werth.

Die Möglichkeit des richtigen Nachweises wächst mit der Menge des verbrauchten Untersuchungsobjectes und die Möglichkeit des falschen Nachweises wächst mit der Menge der verbrauchten Reagentien; so kann es kommen, dass sich die Angaben der Chemiker über den Arsenikgehalt von Gebrauchsgegenständen widersprechen und doch jeder sicher zu sein glaubt, regelrecht und nur mit arsenikfreien Reagentien gearbeitet zu haben. Zur Prüfung irgend welcher Objecte auf Arsenikgehalt müssen nicht nur bestimmte Mengen derselben, sondern auch abgewogene oder abgemessene Mengen der Reagentien verwendet werden und zwar von letzteren nicht mehr, als vorher zur Prüfung auf ihre Reinheit gedient hatten.

Verf. empfiehlt bei der Untersuchung folgenden Gang einzuhalten: Die zur Prüfung übersendeten Objecte (gefärbte oder bedruckte Gewebe, Tapeten, Rouleaux, Papiere u. s. w.) werden in kleinen Abschnitten mit 25procentiger, selbstverständlich reiner, Schwefelsäure behandelt, um die vorhandenen Farben in Lösung zu bringen. Schwefelsäure von genannter Stärke reicht völlig hin, während 18 bis 24stündiger Einwirkung auf die Objecte bei 50 bis 60° C. nicht nur die meisten Farben und Arsenikverbindungen zu lösen, sondern auch die animalische oder vegetabilische Fasersubstanz derartig aufzuschliessen, dass ein Verbleiben von Arsenik in denselben unmöglich ist und in keinem Falle bisher festgestellt werden

konnte. Sollten aber, was indess nur höchst selten der Fall, noch Farbenreste auf dem Objecte zu erkennen sein, so genügt der Zusatz von 3—5 g. reiner Salpetersäure von 1,24 spec. Gew. auf 100 g. 25procentiger Schwefelsäure, um bei genannter Temperatur und Digestionsdauer die Zersetzung und Lösung der Farben, sowie die Aufschliessung des Faserstoffes vollständigst durchzuführen und die Lösung alles Arseniks sicher zu stellen.

Denn die 25procentige Schwefelsäure besitzt die schon seit 27 Jahren bekannte, unter andern bei der Darstellung des Holzspiritus praktisch verwerthbare, aber in der analytischen Chemie noch völlig unberücksichtigt gebliebene Eigenschaft, Pflanzenzellen, sowie Wolle oder Seidenfasern zu lösen oder wenigstens bis zur Hinterlassung geringer Formelemente zu zerstören.

Vor Ausführung der analytischen Untersuchung prüft man nun zunächst 200 g. der 25procentigen Schwefelsäure mit 10 g. granulirtem Zink, unter Beifügung eines Stückchens Platinblech, und in einem andern Versuche 20 g. Salpetersäure, nach vorheriger Verdunstung mittels 100 g. reiner Schwefelsäure, im Marsh'schen Apparate und hat diese Reagentien als relativ rein zu beurtheilen, wenn, bei einem Gasstrome von höchstens 200 C.C. in drei Minuten bei Zimmertemperatur und während einer halbstündigen Gasentwickelung, in einem schwerschmelzbaren Glasrohre von 2 mm. Durchmesser, bei gleichlangem Glühen desselben ein Arsenikspiegel nicht zum Vorschein kommt.

Hat man sich auf diese Weise von der relativen Reinheit der anzuwendenden Reagentien überzeugt, so exponirt man nun die Objecte in der oben geschilderten Weise dem Einflusse von 50 bis 100 g. der geprüften Schwefelsäure, filtrirt nach 18 bis 24stündiger Digestion von dem unlöslich gebliebenen Gewebeelementen ab, wäscht letztere gut aus und verdampft, sobald gleichzeitig Salpetersäure Anwendung erfahren hatte, sonst nicht, die Lösungen in einer Porcellanschaale bis zur völligen Verflüchtigung der letzteren und bringt nun das Volumen der Flüssigkeit auf 200 C.C.

Gleichzeitig bereitet man sich den Marsh'schen Apparat entsprechend vor, indem man 10 g. Zink, welches wie vorher geschildert geprüft, mit 20 C.C. der erkalteten Farblösung von den Objecten übergiesst und nun das Gas, unter Einhaltung von Vorsichtsmassregeln zur Verhütung von Knallgasentzündungen, durch das an einer Stelle glühend gemachte Glasrohr leitet. Tritt nach halbstündiger Gasentwickelung (1 l. Gas in 15 Minuten) ein Arsenikspiegel auf, so verwendet man von der sauren Farbstofflösung den Rest von 180 C.C. zur quantitativen Bestimmung des Giftes.

War aber ein Arsenspiegel nicht zu beobachten, so fügt man weitere 20 C.C. der Flüssigkeit zu dem Apparate und wiederholt dies von halber zu halber Stunde, bis entweder ein Arsenspiegel sichtbar wird, oder bis successive alle Flüssigkeit verbraucht und

hierdurch deren Reinheit von Arsenikgehalt festgestellt ist. Aus den Ergebnissen dieser qualitativen Prüfungsmethode geht von selbst hervor, ob es dem Chemiker möglich ist, aus den verbleibenden Flüssigkeitsresten noch eine quantitative Arsenikbestimmung durchzuführen. In der Regel wird man, nachdem 100 C.C. der Versuchsflüssigkeit verbraucht worden und hierbei endlich bei eingehaltener nahezu gleicher Stromstärke ein nur sehr schwacher Arsenikspiegel zum Vorschein kommt, von einer Mengenbestimmung des Arseniks Abstand nehmen müssen, denn es handelt sich dann nur um $^1/_{10}$ mg. des letztern, deren Feststellung sehr zweifelhaft, fast unmöglich wird. Tritt aber nach Zusatz der ersten 20 bis 30 C.C. ein lebhafterer Gasstrom und im glühenden Glasrohr ein deutlicher Arsenspiegel innerhalb der ersten 10 Minuten auf, so ist man berechtigt, auf eine Durchführung der Mengenbestimmung des Arseniks in der Restflüssigkeit rechnen zu dürfen und man verfährt dann so, dass man dieselbe mit Schwefelwasserstoffgas sättigt und den nach wiederholter Erwärmung und Gaseinleitung entstehenden Niederschlag auf einem Filter sammelt.

Letzterer wird an der Luft getrocknet, sodann mit Alkohol befeuchtet und mit Schwefelkohlenstoff gut ausgewaschen, um anhängenden Schwefel zu entfernen, hierauf mit Ammoniakflüssigkeit gelöst, wiederum mit reiner Schwefelsäure ausgefällt und auf einem gewogenen Filter gesammelt und gewogen. Es resultirt gewöhnlich ein etwas höherer Werth, als er dem wirklichen Arsengehalte entspricht, aber diese Fehlerquelle wird um so geringer, je leichter sich die Farbstoffe aus den Versuchsobjecten lösten und je weniger von den letzteren dadurch in Lösung gingen.

Hat man grössere Mengen, also mehr als 5 mg. Schwefelarsenik erhalten, so ist es thunlich, dieselben nochmals mittels Salpetersäure zu oxydiren und als Arseniksäure gewichts- oder maassanalytisch zu bestimmen.

Das geschilderte Prüfungsverfahren ist, wie man sieht, ebenso wissenschaftlich gerechtfertigt, wie sicher und wenig complicirt, und erst nach Einhaltung desselben oder in gleichem Sinne eingehaltener Verfahrungsweisen ist der Experte berechtigt, zu constatiren, ob Arsenik in den Versuchsobjecten nachweisbar war oder nicht. Er wolle sich aber wohl hüten, sich gutachtlich dahin auszusprechen, dass überhaupt kein Arsenik vorhanden gewesen, wenn es ihm nicht gelang, in der zur Prüfung verwendeten Menge Arsenik festzustellen. *(Repertor. anal. Chemie. 1883. No. 2.)* *G. H.*

Trennung von Strontian und Kalk. — Seitdem der westphälische Strontianit eine ausgedehnte Anwendung zur Darstellung von Strontianhydrat (behufs Entzuckerung der Melasse) gefunden hat, ist die Trennung von Strontian und Kalk bei den quantitativen Bestimmungen von Wichtigkeit geworden. D. Sidersky beschreibt

eine neue Methode der Trennung, die auf folgende Beobachtungen beruht: a) Setzt man zu einer neutralen Strontianlösung ein Gemisch von schwefelsaurem und oxalsaurem Ammon, so entsteht ein Niederschlag von nur schwefelsaurem Strontian und keine Spur von oxalsaurem Strontian. b) Setzt man zu einer neutralen Kalklösung das vorhergenannte Gemisch, so fällt immer oxalsaurer Kalk aus und keine Spur von schwefelsaurem Kalk. c) Setzt man das Gemisch zu einer kalkhaltigen Strontianlösung, so entsteht ein Niederschlag von schwefelsaurem Strontian und oxalsaurem Kalk, welche zwei Verbindungen, auf das Filter gebracht und ausgewaschen, durch verdünnte Säure von einander getrennt werden können. Das genannte Gemisch wird bereitet, indem man 200 g. Ammoniumsulfat und 30 g. Ammoniumoxalat in 1 Liter Wasser auflöst.

Die Untersuchung selbst wird in der Art ausgeführt, dass man einige Gramme der zu untersuchenden Substanz (also in diesem Falle fein gepulverten Strontianit) in möglichst wenig concentrirter Salzsäure durch Kochen löst, wobei sich Kieselsäure gallertartig ausscheidet, aus der filtrirten Lösung durch Ammoniak Eisenoxyd und Thonerde fällt, abermals filtrirt und nun der erwärmten concentrirten Lösung das erwähnte Gemisch von schwefelsaurem und oxalsaurem Ammoniak in geringem Ueberschusse zusetzt. Der Niederschlag wird wie oben angegeben weiter behandelt. Die Resultate sind sehr befriedigend, wenn schon (was aber für die Technik bedeutungslos ist) die Strontianbestimmung um ein Minimum zu niedrige Zahlen giebt, weil das Strontiumsulfat wie bekannt in verdünnter Salzsäure etwas löslich ist. *(Zeitschr. f. anal. Chemie, XXII, 1.)* *G. H.*

Bestimmung des Endpunktes bei Zuckerbestimmungen nach Fehling in sehr verdünnten Lösungen. — Bei sehr verdünnten Zuckerlösungen, namentlich aber bei vielen Weinen, welche missfarbige und schwer sich absetzende Niederschläge geben, ist es oft nicht leicht, den Endpunkt der Reduction des Kupferoxyds genau zu erkennen. J. Moritz empfiehlt deshalb, ein oder zwei Tropfen der Flüssigkeit, durch ein kleines Filter auf eine weisse Porcellanplatte zu bringen und in bekannter Weise mit Essigsäure und Ferrocyankalium auf Kupfer zu prüfen. Bei der geringsten Spur noch unzersetzten Kupferoxydsalzes bildet sich ein rothbrauner Anflug von Ferrocyankupfer, der auf der weissen Unterlage deutlich hervortritt. *(Zeitschr. f. anal. Chemie, XXII, 1.)* *G. H.*

Glyceringehalt des Bieres. — Es sind zwar schon öfter die Biere auf ihren Glyceringehalt untersucht worden, den erlangten Resultaten ist aber wenig Werth beizulegen, weil von den Analytikern verschiedene, zum Theil auch recht ungenaue Methoden der Glycerinbestimmung befolgt wurden. Neuerdings hat Amthor eine grössere Anzahl (36 Sorten) Elsässer, Strassburger und nach Strassburg impor-

tirter Biere nach der verbesserten Clausniger'schen Methode (Archiv Band 18, Seite 291) untersucht und gefunden, dass der Glyceringehalt der Biere nicht über 0,3 % steigt und nicht unter 0,05 % fällt. Ein Bier, welches zwischen 0,3 % und 0,4 % Glycerin enthält, erscheint verdächtig, ein solches aber, dessen Glyceringehalt über 0,4 % hinausgeht, ist als unbedingt mit Glycerin versetzt zu betrachten.

Im Uebrigen zeigte sich die auffallende Erscheinung, dass Biere, welche im Alkoholgehalt nur wenig differiren, dies in bedeutendem Grade in Bezug auf das Glycerin thun können. Nach zwei zur Aufklärung dieses Umstandes angestellten Versuchen scheint es, als ob die mehr oder minder rasch verlaufende Gährung den Ausschlag giebt, indem ein Bier, dessen Gährung innerhalb 4 Tagen vollendet war, nur halb so viel Glycerin enthält, wie ein solches, welches 8 Tage zur Gährung gebraucht hat. *(Zeitschrift f. anal. Chemie XXI, 4.)*

Ueber das Verhältniss zwischen Glycerin und Alkohol im Wein hat E. Borgmann neuerdings eine Reihe von Versuchen angestellt, die im nächsten Hefte des Archivs Besprechung finden werden.

G. H.

Die Prüfung des Chloroforms mit Schwefelsäure betreffend, weist H. Hager in einem längeren Artikel auf eine Anzahl Cautelen hin, welche bei Anstellung dieser, wie bekannt auch von der Pharmacopöe geforderten Prüfung zu beachten sind. Insbesondere ist darauf zu sehen, dass die kleinen Schüttelcylinder absolut rein sein müssen; der rauhen Fläche zwischen Halswand und Stopfen hängen leicht mikroskopisch kleine Staubtheilchen an und man soll deshalb die vorgeschriebene Ausschwenkung mit Schwefelsäure lieber zweimal machen. Um die Farblosigkeit der Schwefelsäure sicher beurtheilen zu können, soll man die Chloroformschicht mit einem dunklen Papiere bedecken und dem Auge nur die Durchsicht durch die Säureschicht gestatten, denn jede dieser Flüssigkeiten besitzt eine andere Lichtbrechungskraft und man würde ohne diese Vorsicht die Schwefelsäure im Vergleich zum Chloroform leicht für blassgelblich oder gelblich gefärbt halten, während sie thatsächlich farblos ist. War das Chloroform in einer mit einem Korke verschlossenen Flasche aufbewahrt worden, so können die unmerklichsten Korkrudera Veranlassung zur Gelbfärbung der Schwefelsäure werden; man soll deshalb das Chloroform durch ein Bäuschchen filtriren oder überhaupt das Chloroform nur in mit Glasstöpsel versehenen Gefässen aufbewahren. — Das Chloroform, was dem Verf. zu seinen Versuchen diente, trug die Marke E. H. und hielt alle Proben vorzüglich aus. *(Pharm. Centralh., 1883, No. 3.)* *G. H.*

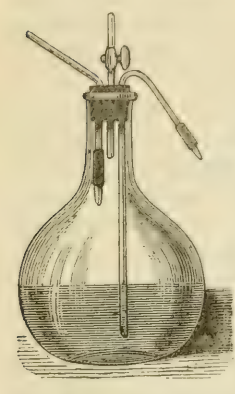
Synthese des Tyrosins und der Harnsäure. — Das Tyrosin hat E. Erlenmeyer im Verein mit Dr. Lipp auf folgende

Weise künstlich dargestellt: Phenylalanin wurde durch Behandeln mit Schwefelsäure und Salpetersäure in Paranitrophenylalanin übergeführt, dieses mittels Zinn und Salzsäure zu Paraamidophenylalanin reducirt, welches bei der Einwirkung von salpetriger Säure eine syrupartige Säure lieferte, die wahrscheinlich Parahydroxyphenylmilchsäure ist und sich in Aether löst. Der mit Aether erschöpfte Rückstand wurde mit Ammoniak übersättigt und eingedampft. Es wurde eine krystallinische Masse als Abdampfrückstand erhalten, welche beim Auswaschen mit Wasser ein weisses Krystallmehl zurückliess, das unter dem Mikroskop die charakteristischen Formen des Tyrosins zeigte und auch bezüglich der Elementarzusammensetzung und der charakteristischen Reactionen mit dem aus Eiweisskörpern dargestellten Tyrosin übereinstimmte.

Die Synthese der Harnsäure gelang dem Dr. Joh. Horbaczewski nach folgenden Verfahren: Glycocoll wird mit der zehnfachen Menge von Harnstoff in einem Glaskölbchen unter Anwendung eines Metallbades rasch auf 200 bis 230° C. erhitzt und so lange bei dieser Temperatur erhalten, bis die anfangs farblose, klare Flüssigkeit bräunlichgelb und trübe wird. Nach dem Erkalten wird die Schmelze in verdünnter Kalilauge gelöst, die Lösung mit Chlorammonium übersättigt und durch Zusatz von ammoniakalischer Silberlösung und Magnesiamixtur gefällt. Der Niederschlag, welcher alle entstandene Harnsäure enthält, wird mit ammoniakhaltigem Wasser gewaschen und mit Schwefelkalium zerlegt. Die vom Schwefelsilber abfiltrirte Flüssigkeit liefert nach dem Ansäuern mit Salzsäure und Eindampfen Krystalle von Harnsäure, welche durch entsprechendes Verfahren leicht ganz rein erhalten werden können. Die auf diesem Wege gewonnene Harnsäure zeigt dieselbe charakteristische Krystallform, dieselbe Elementarzusammensetzung und alle chemischen Reactionen, welche der im Thierkörper gebildeten Harnsäure eigenthümlich sind. *(Pharm. Post d. Pharm. Centralh. No. 2.)* *G. H.*

Eine neue Kältemischung. — E. Moritz hat beobachtet, dass beim Mischen von Schnee und Alkohol eine so bedeutende Temperatur,-Erniedrigung eintritt, dass sich diese beiden Substanzen recht wohl zur Herstellung von Kältemischungen eignen dürften. 1. Versuch: 73 g. Schnee und 77 g. Alkohol absolut. von + 4° C. ergaben beim Zusammenmischen eine Temperatur von ca. — 30° C. (Das Thermometer reichte leider nicht bis zu dieser Temperatur.) 2. Versuch: 77 g. Schnee und 77 g. Alkohol absolut. von + 2° C. Die Temperatur sank auf — 24,2° C. 3. Versuch: 77 g. Alkohol von + 1,5° C. und 77 g. Schnee von — 1° C. Zimmertemperatur + 6,7° C. Die Temperatur sank auf — 29,4° C. 4. Versuch: Gewöhnlicher Brennspiritus von 96° Tralles und Schnee gemischt. Zimmertemperatur — 17,5° C. Der angewandte Spiritus hatte den ganzen Tag in einer Blechkanne im Zimmer gestanden. Leider

wurde es versäumt, die Temperatur desselben zu bestimmen. — Beim Mischen sank die Temperatur auf — 20° C. — Durch Anwendung einiger Vorsichtsmaassregeln, wie möglichste Verhütung des Wärmezuflusses von aussen, dürfte sich die Temperatur-Erniedrigung noch weiter treiben lassen. Die kurze Dauer des Schnee's unterbrach diese Versuche, welche übrigens genügen dürften, um die Anwendbarkeit von Schnee und Alkohol zur Herstellung von Kältemischungen zu zeigen. Ein Hauptvorzug dieser Mischung wäre das vollständige Fehlen jeden Salzes und jeder Säure. *(Chem. Ztg. 1882. No. 78.)* *G. H.*



Spritzflasche für heisses Wasser. — Die von E. Borgmann construirte Spritzflasche hat einen dreifach durchbohrten Gummistopfen. In der einen Oeffnung befindet sich ein gewöhnliches Steigrohr, in der zweiten das Einblaserohr. Letzteres ist an seinem im Innern der Flasche befindlichen Ende etwas erweitert und mit einem Bunsen'schen Kautschukventil versehen, das sich nur nach der Flasche zu öffnet. In der dritten Oeffnung befindet sich ein gläserner Durchlasshahn, dessen untere bis in den Flaschenhals reichende Ansatzröhre schief abgeschliffen ist. — Beim Erhitzen des Wassers bleibt der Glashahn geöffnet und entweichen durch denselben die sich bildenden Wasserdämpfe. Beim Benutzen der Spritzflasche wird der Hahn geschlossen. Das Einblaserohr bleibt auf diese Art immer kalt und genügt ein auch nur kurzes Einblasen, um einen längere Zeit anhaltenden Wasserstrahl zu erhalten. Soll letzterer aufhören, so hat man nur den Glashahn wieder zu öffnen. *(Zeitschr. f. anal. Chemie, XXII. 2.)* *G. H.*

Aluminium-Palmitat. — Im Januarheft des Archivs (S. 47) wurde über die Verwendung des Aluminium-Palmitats berichtet und dessen Eigenschaft, sich in Mineralölen zu lösen und dieselbe zu verdicken, wodurch es zur Fabrikation von Schmierölen sehr geeignet erscheine, besonders hervorgehoben. R. Krause hat eine Reihe hierauf bezüglicher Versuche angestellt und gefunden, dass sich das Aluminium-Palmitat allerdings leicht in den verschiedenen Oelen löst und dieselben auch verdickt, dass diese verdickten Oele aber bald fadenziehend werden und allmählich die Dickflüssigkeit ganz verlieren. Es sei nicht möglich, mit Hülfe des Aluminium-Palmitats gleichmässig ausfallende, gute, brauchbare Schmieröle herzustellen. *(Chem. Zeitg., 1883. No. 11.)* *G. H.*

Hederich-Oel. — In Folge schlechter Oelsaat-Ernten sah man sich in Ungarn nach einem Ersatz für den Rübölsamen um und fand nach vielen Versuchen, dass sich die Samen des gemeinen Hederichs (Raphanus raphanistrum L. oder Raphanistrum arvense Wall.), auch Heiden- oder Ackerrettig genannt, vorzüglich zur Oel-

gewinnung eignen. Das Hederichöl hat eine dunkel olivengrüne Farbe, ein spec. Gewicht von 0,913 bis 0,917, ist im Geruch und Geschmack, wie im Verhalten gegen die gebräuchlichsten Reagentien dem Rüböl sehr ähnlich, wird auch bereits vielfach als solches verkauft. Als charakteristisch für das Hederichöl führt E. Walenta Folgendes an: Etwa 5 g. des fraglichen Oels werden mit Kalilauge und Weingeist unter Erwärmen theilweise verseift und die erhaltene Seife darauf von dem noch unverseiften, goldgelb gefärbten, fast geruch- und geschmacklosen Oele durch Filtriren getrennt. Das eingeengte Filtrat färbt sich, wenn grössere Mengen von Hederichöl vorhanden sind, beim Versetzen mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaction deutlich grün. *(Dingler's polyt. Journal. Band 247. Heft 1.)*

G. H.

Beschleunigung des Abdampfens von Flüssigkeiten. — H. Vogel hat die Saugapparate nach der Arzberger'schen Construction, wonach über die betreffenden Schalen ein entsprechend grosser Trichter aufgehängt wird, durch welchen die Dämpfe durch einen Aspirator abgesaugt werden, in der Weise abgeändert, dass an Stelle der abgesprengten Trichterröhre mittels eines durchbohrten Korkes ein engeres Rohr befestigt wird, das bis zur Randhöhe des eigentlichen Trichters reicht. Dadurch wird der Vortheil erzielt, dass die eingesaugte Luft eine grössere Oberfläche der verdampfenden Flüssigkeit bestreicht. *(Repertor. anal. Chem. 1883. No. 1.)*

G. H.

Crayon-feu nennt Dr. Moser (Paris) einen Stift, den er hergestellt hat zum Zweck der Cauterisation von durch den Biss toller Hunde etc. vergifteter Wunden. Dieser Zündstift ist zusammengesetzt aus 30 g. Kohlenpulver, 4 g. Salpeter, 5 g. porphyrisirtem Eisen, 1 g. Benzoë und so viel constituirendem Pulver, um daraus 40 Stifte herstellen zu können. Die conisch auslaufenden Cylinder werden in ein kleines Etui gesteckt, das ausserdem noch Zündhölzchen oder Feuerschwamm zum Anzünden des Stiftes enthält. *(Durch Allg. medic. C. Ztg. 1882. No. 103.)* *G. H.*

Gegen Frostbeulen empfiehlt Prof. Hoffmann in Dorpat als ausgezeichnetes Mittel die Faradisation; „2 — 3 maliges Faradisiren beseitigt die Frostbeulen nebst allen unangenehmen Empfindungen in einer wunderbaren Weise.“ Faradisation, wie auch Massage der Frostbeulen sind schon früher empfohlen worden, diese Mittel erscheinen aber erneuter Versuche wohl werth. *(D. medic. Ztg. d. Pharm. Centralh. No. 7.)* *G. H.*

Agaricus albus gegen Nachtschweisse. — Dieses von englischen Aerzten empfohlene Mittel wurde auch von Dr. Kruszka mit bestem Erfolge gegen entkräftende Nachtschweisse angewandt.

Derselbe giebt es, weil es allein von den Patienten nicht gut vertragen wird, sondern verschiedene Unterleibsbeschwerden verursacht, in Verbindung mit Dower'schen Pulver; 0,1 bis 0,15 Agaric. alb. bei Kindern und bis 0,5 bei Erwachsenen, mit 0,03 resp. 0,06 Pulv. Doweri.

Verf. ist überzeugt, dass Agaricus albus sehr wohl im Stande ist, übermässige krankhafte Schweissabsonderung zu beschränken resp. gänzlich und dauernd zu beseitigen. *(Allg. medic. C. Ztg. 1882. No. 103.)* *G. H.*

Jodoform bei Phthisis. — Die von vielen Pathologen getheilte Ansicht, dass die Tuberculose eine Infectionskrankheit ist und Tuberculose, Phthisis und Scrophulose verwandte, wenn nicht identische pathologische Vorgänge sind, bestimmten Dr. Dreschfeld, das Jodoform, das bei scrophulösen Erscheinungen lokal angewandt so ausgezeichnete Wirkungen zeigt, auch bei Phthisis zu versuchen. Nach sechsmonatlicher Erfahrung können die mit Jodoform erzielten Erfolge als günstig angesehen werden; angewandt wurde das Jodoform als Inhalation und innerlich in Pillen zu 0,06 g. mit Kreosot und Dextrin. Am erfolgreichsten zeigte sich der Gebrauch in Fällen von beginnender und acuter, weniger bei chronischer Phthisis. Auf Grund der Versuche kommt Dreschfeld zu folgenden Schlüssen: 1) Jodoform wird von den Kranken gut vertragen, ohne Uebelkeit oder gastrische Reizungen zu verursachen. 2) Es verringert den Hustenreiz, besonders bei beginnender Phthisis. 3) In manchen Fällen begünstigt es die Verdauung, hebt den Appetit und erleichtert den Auswurf. 4) In Fällen von höherer Temperatur bewirkt es geringe Temperaturerniedrigung. 5) In keinem Falle hatten Jodoforminhalationen böse Folgen. 6) Hämoptysis bildet keine Gegenindication für seinen Gebrauch, in manchen Fällen verschwand sogar die Hämoptyse völlig bei Anwendung von Jodoform. 7) Bei beginnender Phthisis scheint Jodoform die Krankheit ganz zu unterdrücken. *(New Remedies. Vol. XI. No. 11. pag. 331.)* *M.*

Eine grobe Verfälschung von chinesischem Campher wird nach einer Mittheilung von F. Newcome auf Formosa vorgenommen durch Zusatz eines aus einer Ratanhia-artigen T'engtsai genannten Schlingpflanze gewonnenen Leimes. Der im Innern von Formosa in Massen wachsende Strauch, dessen systematische Benennung Verf. nicht bekannt ist, enthält eine leimartige Substanz, die durch Auskochen mit Wasser farblos erhalten wird.

Unter Zusatz von wenig Wasser lässt sich der Pflanzenleim mit dem Campher vereinigen und wird diese Fälschung von den Producenten damit beschönigt, dass angeblich ein so behandelter Campher weniger leicht verdunstet; er hält die Reise nach Europa ohne erheblichen Gewichtsverlust aus, doch lässt sich die Fälschung, die gewöhn-

lich nach dem Verhältniss von 2 Theilen Leim zu 3 Theilen Campher geschieht, beim Erwärmen leicht entdecken. Der gefälschte Campher ist fast ausschliesslich zum Export bestimmt, während die Bewohner des himmlischen Reiches zum eigenen Gebrauch den Campher von Borneo und Sumatra einführen.

In derselben Abhandlung erwähnt Newcome die starke Ausrottung der Campherbäume auf Formosa, die durch die Theecultur auf immer kleinere Bestände reducirt werden, so dass in nicht zu langer Zeit der Campher von Formosa völlig verschwunden sein dürfte. *(Medical Press and Circular. — The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 638. pag. 223.)* *M.*

Wohlschmeckender Leberthran mit Eisen lässt sich nach W. A. Henry auf folgende Art darstellen: 4 g. Ferr. sulf. sicc. und 8 g. Sapo venet. werden jedes für sich in heissem Wasser gelöst, der durch Mischen der beiden Lösungen gebildete Niederschlag von ölsaurem Eisen nach dem Auswaschen mit 500 g. erwärmtem Leberthran angerührt, die Mischung mit 30 g. gepulverter Holzkohle und 15 g. geröstetem Caffee oder 7,5 g. Cacaopulver eine Stunde lang im Dampfbade digerirt und noch warm durch Papier oder Flanell filtrirt.

Die in einem Esslöffel des Präparates enthaltene Menge ölsauren Eisens ist ungefähr 0,06 g. schwefelsauren Eisenoxyduls äquivalent; der so bereitete Eisenthran besitzt eine dunkelbraune Farbe und einen nur schwachen Thrangeschmack, der durch den Zusatz von Caffee oder Cacao in angenehmer Weise verdeckt sein soll. *(New Remed. Vol. XI. No. 12. pag. 360.)* *M.*

Spiritus Aetheris nitrosi als empfindliches Reagens auf Carbolsäure. — Mischt man nach Professor Eykmann in Tokio 1—1,5 C.C. einer verdünnten Carbolsäurelösung (etwa 1 : 10 000) mit 1—3 Tropfen Spir. Aeth. nitr. und lässt in das Reagensglas vorsichtig dasselbe Volumen Schwefelsäure fliessen, so entsteht an der Berührungsfläche der beiden Schichten eine rosenrothe Zone, die besonders gegen einen weissen Hintergrund betrachtet deutlich ist; beim Mischen der beiden Schichten geht die Färbung in die ganze Masse über. Selbst bei einer Verdünnung von 1 : 2 000 000 ist die Reaction noch erkennbar, doch empfiehlt sich in diesem Falle die Anwendung eines mindestens 2 cm. weiten Reagensglases, in dem man eine 3 cm. hohe Schicht Schwefelsäure mit 1 Tropfen Salpeterätherweingeist mischt und mit 2 C.C. der Carbolsäurelösung überschichtet; nach behutsamen Mischen ist bei auffallendem Licht die Rothfärbung noch deutlich zu erkennen, es ist also diese Reaction den empfindlichsten Reactionen auf Carbolsäure gleichwerthig.

Da salpetrige und Salpetersäure eine gelbe Färbung verursachen, ist nur ein neutraler Salpeterätherweingeist zu obiger

Reaction brauchbar, die wahrscheinlich auf der Bildung einer andern Verbindung von Sauerstoff und Stickstoff beruht. *(New Remed. Vol. XI. No. 11. pag. 340.)* *M.*

Cinchonacultur in den Vereinigten Staaten. — Die überraschenden Erfolge, welche sowohl England wie Holland mit der Cultur der Cinchonabäume in Ostindien erzielt haben, sind auch für die nordamerikanische Union Veranlassung geworden, sich aufs Neue mit der Frage zu befassen, ob dann innerhalb des weiten Gebietes der Vereinigten Staaten keine für die Chinacultur geeignete Gegend sich finden lasse, und es haben sowohl das Repräsentantenhaus in Washington, als auch die landwirthschaftliche Abtheilung des Ministeriums diese Angelegenheit allen Ernstes wieder aufgegriffen, nachdem dieselbe hauptsächlich in Folge eines von dem Landwirthschaftsminister Le Duc im Jahre 1879 erstatteten ungünstigen Berichtes seither geschlummert hatte. In diesem Berichte war ausgeführt worden, dass, weil die Cinchonabäume unbedingt keinen Frost ertragen, innerhalb der Union überhaupt nur zwei Landstriche in Frage kommen können, nämlich Südflorida und Südcalifornien, allein auch hier habe es sich gezeigt, dass Frostfreiheit allein das Gedeihen einer tropischen Pflanze nicht verbürge, sondern noch alle jene Faktoren der Insolation, des Feuchtigkeitsgrades u. s. w., aus denen sich der Gesammtcharakter des tropischen Klimas zusammensetzt, dabei sehr in Betracht kommen. In Südflorida seien denn auch alle Bemühungen, Cinchonaarten zu cultiviren, absolut erfolglos gewesen, und in Südcalifornien erscheine der Erfolg so sehr zweifelhaft, dass fortgesetzte Versuche und Vertheilung von jungen Pflanzen nicht gerechtfertigt wären. Viel hoffnungsvoller spricht sich heute Loring, der Amtsnachfolger von Le Duc, aus. Südflorida scheint allerdings auch er für den fraglichen Zweck aufgegeben zu haben, dagegen bezeichnet er San Diego in Südcalifornien als einen Punkt, welcher günstigeren Erfolg verspreche, da seine Temperaturverhältnisse grosse Aehnlichkeit haben mit denen von St. Helena, wo in einer Höhe von etwa 500 Meter Cinchonapflanzungen gut gedeihen bei einer Jahresmitteltemperatur von 15,5° C. Die gleiche Durchschnittstemperatur besitzt nun aber auch San Diego, wo im August das höchste Monatsmittel mit 20° und im Februar das niederste mit nicht ganz 12° erreicht wird. Loring befürwortet auf Grund dieser Thatsachen die Anlage von Versuchspflanzungen in grösserem Umfange und verlangt einen Credit zur Ausführung. Die nächsten Jahre müssen lehren, welcher der beiden Beamten richtig geurtheilt und welcher sich und seine Auftraggeber getäuscht hat. Ganz gleichgültig scheint nachgerade der Union der mangelnde Besitz eines tropischen Landstriches überhaupt nicht mehr zu sein und dürfte eine Aufsaugung von Mexico nicht in das Bereich der Unmöglichkeiten gehören. *(The Quinologist. Vol. VI. No. 1. pag. 30.)* Dr. *G. V.*

Chinin gegen profuse Schweisse wendet Dr. Currie schon seit dreissig Jahren äusserlich angeblich mit bestem Erfolge an. Er benutzt dazu eine Lösung von 8 g. Chininsulfat in einem halben Liter Weingeist und lässt in Zwischenräumen von mehreren Stunden den ganzen Körper mit einem in die bezeichnete Lösung getauchten Schwamme waschen. Man wird freilich bei Beurtheilung dieser Angabe weder deren Quelle noch die etwaige Wirkung des Alkohols allein ausser Acht lassen dürfen. *(The Quinologist. Vol. 6. No. 1. pag. 14.)* Dr. *G. V.*

Gepulverte Droguen des Handels. — Ueber die Zulässigkeit oder Nichtzulässigkeit des Einkaufs von Droguen in gepulvertem Zustand ist schon viel hin und wieder gestritten worden und wenigstens in einem deutschen Staate ist es den Apothekern schlechthin verboten, ihre Pulver aus Droguenhandlungen zu beziehen. Es ist daher recht dankenswerth, dass ein praktischer Amerikaner C. B. Allaire sich die Mühe genommen und nicht weniger als 416 solcher Pulversorten einer genauen mikroskopischen Untersuchung unterworfen hat, deren Ergebniss er in „The Quinologist“ mittheilt. Letztere in Philadelphia seit fünf Jahren erscheinende Monatsschrift verfolgt den Hauptzweck der Verbreitung einer genauen Kenntniss der Chinarinden, ihrer Alkaloïde und deren medicinischen Verwendung, bringt daneben aber auch sonst manches Interessante, so in No. 1 von 1883 die oben erwähnte Untersuchung, deren Resultate in tabellarischer Form sich zusammengestellt finden. Es ist allerdings zu bemerken, dass es sich dabei nur um amerikanische Droguen handelt, ein direkter Schluss auf die Qualität derjenigen Pulver, welche im europäischen Handel vorkommen und speciell von deutschen Pulverisiranstalten geliefert werden, somit nicht gestattet ist. Dies vorausgeschickt, sei von dem Nachgewiesenen Einiges mitgetheilt. Als ziemlich allgemeine Regel wurde beobachtet, dass solche Pulver, welche nur selten und in kleinen Mengen verlangt werden und dabei nieder im Werthe stehen, unverfälscht bleiben, jedenfalls deshalb, weil hier die Fälschung nicht rentirt. Ferner bleiben von fremdartigen Beimischungen meist auch diejenigen Pulver verschont, deren Rohmaterial in verschiedenen, worunter sehr billigen Sorten im Handel vorkommt. Als Beispiel der beiden Fälle mag dienen die Aloë, deren 11 geprüfte Pulverproben nur in einem einzigen Falle eine Fälschung zeigten, ferner Cantharidenpulver, wo alle 4 untersuchten Proben rein waren und endlich Mutterkorn, welches in allen 8 Proben von Beimischungen frei war, wohl deshalb, weil in den billigen wurmstichig gewordenen Posten das beste Mittel gegen Fälschungsneigungen sich präsentirt. Dagegen war Chinapulver in 9 Fällen unter 11 mit Stärkemehl gemischt und ferner das Pulver von Wurzelrinden regelmässig durch Pulvern der ganzen Wurzel hergestellt worden.

Gepulverter Succus Liquiritiae zeigte sich in sämmtlichen untersuchten 36 Fällen mit Stärkemehl und Zucker vermischt, jedenfalls in der Absicht gleichzeitiger Erzielung eines Gewichtsplus und des Trockenbleibens. Ersterer Grund war es allein, welcher von 45 Proben Ipecacuanha 38 gefälscht erscheinen liess, und auch die Fälschung von 18 Rhabarberproben unter 44 veranlasst hatte, wozu meist Rhapontik benutzt war. Dagegen zeigten sich wieder alle 12 geprüften Süssholzpulver absolut rein. Alles in Allem genommen bleibt für den gewissenhaften Apotheker Grund genug übrig, seine Pulver selbst herzustellen. Da dieses aber doch nicht überall streng durchführbar ist, auch beim besten Willen nicht, so würde sich für gar manches Land die Schaffung eines der Pariser Pharmacie Centrale nachgebildeten Institutes nach verschiedenen Seiten hin empfehlen. Vor Allem wäre den amerikanischen Apothekern und deren Publikum damit ein entschiedener Dienst erwiesen, denn die Abhängigkeit von den „Pulvermüllern" wäre damit beseitigt. *(The Quinologist.)*

Dr. *G. V.*

Unentflammbare Stoffe. — Die Frage, welches der verschiedenen zur Imprägnirung leicht entzündlicher Gegenstände behufs Sicherung gegen Flammfeuer empfohlenen Salze den Vorzug verdiene, hat eine Commission in Monaco auf experimentellem Wege zu lösen versucht und ist dabei zu dem Schlusse gelangt, dass Ammoniumsulfat allen Anforderungen entspreche. Seine Anwendungsweise ist die denkbar einfachste, denn es genügt ein einfaches Eintauchen der zu imprägnirenden Stoffe in die auf etwa 50° erwärmte Lösung, deren Concentration eine um so stärkere sein muss, je feiner und entflammbarer das betreffende Gewebe ist. Für gewöhnliche Leinwand genügt eine zehnprocentige Lösung. Handelt es sich um Imprägnirung von Holzconstructionen, so werden die einzelnen Holztheile unter Druck mit der Lösung gesättigt und nach stattgehabter Austrocknung die Procedur ein zweites Mal wiederholt. Sollen die betreffenden Gewebe eine gewisse Appretur erhalten, so wird der Lösung des Ammoniumsulfats Stärkekleister zugesetzt, nur muss dann darauf geachtet werden, dass die Plätteisen nicht so heiss in Gebrauch genommen werden, um eine Zersetzung des Salzes hervorzurufen. Auch von der ökonomischen Seite betrachtet empfiehlt sich für den gedachten Zweck das Ammoniumsulfat an erster Stelle. *(Annali di Chim. appl. alla Farm. ed alla Med. Dicembre 1882.)*

Dr. *G. V.*

Bierfälschung. — Die Anforderungen der Italiener an den Geschmack des Bieres scheinen ganz andere zu sein, als man sie in Deutschland zu finden gewohnt ist. Es wird nämlich von dort und zwar aus Monaco berichtet, dass ein Bierbrauer in Strafe genommen wurde, weil er dem Biere Schwefelsäure zusetzte in der Absicht,

eine raschere Klärung herbeizuführen, und auch um dem Biere „jenen schwach säuerlichen Geschmack zu geben, welchen man sonst durch etwas Weinsäure hervorzurufen pflege“. Die chemische Untersuchung der Bierasche constatirte einen Schwefelsäuregehalt von 0,33 g. per Liter Bier, während bei normalem Bier dieser die Zahl 0,13 nicht überschreiten sollte und es erfolgte daraufhin eine Verurtheilung zu 6 Monaten Gefängniss, deren Berechtigung durch den durch die Gerichtsverhandlungen auch anderweitig erbrachten Beweis des Schwefelsäurezusatzes unzweifelhaft wurde. *(Annali di Chimica appl. alla Farm. ed. Med. Dicembre 1882.)* Dr. *G. V.*

Ueber Sulfocarbonate. — Wenn es auch feststeht, dass durch eine durchdachte und zweckmässig ausgeführte Anwendungsweise des Kaliumsulfocarbonats, wie es im Handel vorkommt, die Vertilgung der Phylloxera erreicht und dabei eine Vernichtung des Stockes selbst vermieden werden kann, so hat doch eben die Nothwendigkeit sorgfältiger Benutzungsart auf der einen und der relativ hohe Preis auf der anderen Seite es zu einem ganz allgemeinen Gebrauch dieses Mittels seitens der Weinbergbesitzer auch in Frankreich nicht kommen lassen. Fausto Sestini empfiehlt daher ein anderes Sulfocarbonat oder vielmehr eine Mischung zweier Sulfocarbonate, welche im Verhältniss des activen darin enthaltenen Schwefelkohlenstoffes nur halb so theuer zu stehen kommt, zu dem genannten Zwecke zu verwenden. Dieses Präparat wird erhalten durch zehnstündiges mässiges Erwärmen einer Mischung von 200 Th. Kaliumcarbonat in 1000 Th. Wasser gelöst mit 200 Th. Aetzkalk, welcher zuvor mit 100 Th. Wasser und 200 Th. Schwefelkohlenstoff besprengt war. Der Apparat muss so construirt sein, dass durch fortwährende Mischung des Inhaltes eine ausschliessliche Reaction des Kalkes auf den Schwefelkohlenstoff vermieden und eine gleichzeitige zwischen Kaliumcarbonat und Schwefelkohlenstoff herbeigeführt wird. Nach dem Erkalten und Absetzen hat man in einer roth gefärbten, obenauf befindlichen Flüssigkeit etwa 8 Procent Kaliumsulfocarbonat in Lösung, darunter aber einen gelben Teig bestehend aus Kalkhydrat, Calciumcarbonat und Calciumsulfocarbonat. Von diesem Teig werden unter Einhaltung der oben angegebenen Verhältnisse 650 Th. mit einem Gehalte von 11 Procent verbundenen Schwefelkohlenstoffs erhalten. Derselbe lässt sich mit der oben aufstehenden Lösung gut gemischt leicht in Petroleumfässern versenden, wenn man nicht vorzieht, die klare Kaliumsulfocarbonatlösung für sich abzuziehen und gesondert zu verschicken. Der Kostenpunkt gestaltet sich für das neue Präparat durchaus günstig, denn 100 Kilo der 8 Procent gebundenen Schwefelkohlenstoff enthaltenden Kaliumsulfocarbonatlösung und 65 Kilo des teigförmigen Calciumsulfocarbonates kommen zusammen auf nur 20 Mk. zu stehen, während eine gleiche Menge Schwefelkohlenstoff in Form der nach der Dumas'schen Vor-

schrift bereiteten Kaliumsulfocarbonatlösung 36 Mk. kostet. Es bedarf kaum besonderer Erwähnung, dass das beschriebene Präparat mit seiner Phylloxera tödtenden Wirkung auch noch diejenige eines kräftigen Kalidüngers verbindet, also geeignet erscheint, den von den Parasiten befreiten Rebstock rasch wieder zu kräftigen und ertragsfähig zu machen. *(Gazz. Chim. Ital. p. Annali di Chimica applic. alla Farm. ed. Med. Dicembre 1882.)* Dr. *G. V.*

Zur Weinuntersuchung. — In weinproducirenden Ländern nimmt wohl heutzutage kein anderer Gegenstand das technische Können und die wissenschaftliche Deductionsgabe der forensischen Chemiker in höherem Grade in Anspruch als eben die Weinuntersuchungen. Auch die chemischen Fachblätter Italiens strotzen von darauf bezüglichen Mittheilungen. So veröffentlicht Vitali jetzt wieder eine grössere derartige Abhandlung, in welcher die Bemerkungen hinsichtlich des Nachweises von Schwefelsäurezusatz Erwähnung verdienen und dahin lauten, dass die verhältnissmässig noch wenig zahlreichen, bekannt gewordenen, quantitativen Bestimmungen der unorganischen Bestandtheile italienischer Weine es nicht gestatten, einen Maximalgehalt derselben an Schwefelsäure mit der nothwendigen Sicherheit anzugeben, um auf Grund desselben die Frage mit Bestimmtheit zu beantworten, ob einem verdächtigen Weine Schwefelsäure zugesetzt worden sei oder nicht. Aber noch mehr, oder vielmehr noch weniger! Selbst wenn eine Normativzahl für Schwefelsäure vorhanden und diese in einem bestimmten Falle überschritten wäre, so könne dieses Plus auch anderen Umständen als dem absichtlichen Zusatz von Schwefelsäure zugeschrieben werden und sei es daher Sache der klägerischen Beweisführung, den Nachweis zu liefern, dass jene möglichen anderen Umstände unbedingt ausgeschlossen gewesen seien. Die italienischen Gelehrten leisten, wie man sieht, auf diesem Gebiete sehr Erhebliches nach der negativen Seite hin und wäre es nicht zu verwundern, wenn sich unsere Herren Weinverbesserer ab und zu einen Sachverständigen von dort zu einer Gerichtsverhandlung verschrieben. *(L'Orosi. VI. No. 1. Gennajo 1883.)*
Dr. *G. V.*

Kohlenelectroden. — Es wäre Irrthum, zu glauben, dass die bei electrolytischen Zersetzungen als Polenden benutzten Kohlen nur einer mechanischen Abnutzung anheimfallen, dieselben unterliegen vielmehr unter dem Einflusse des Stromes auch intensivem chemischem Angriffe, über dessen Natur und Bedingungen Bartoli und Papasogli eingehende Studien gemacht haben. Hiernach werden Electroden aus Holzkohle, Retortenkohle und Graphit in allen denjenigen Fällen nicht in bemerkbarer Weise angegriffen, in welchen an der Anode kein Sauerstoff frei wird. Ist dagegen letzteres der Fall, so findet eine Disgregation sämmtlicher genannten Kohlenelectroden statt und

es bilden sich neben einigen anderen von der Art der verwendeten Kohle abhängigen Producten stets Kohlensäure und Kohlenoxyd, deren relatives Verhältniss von der Stromintensität und von der Oberfläche des positiven Kohlenpoles bestimmt wird. Wendet man als positive Electrode Graphit an, so tritt keine Färbung der Flüssigkeit ein, in welcher die electrolytische Zersetzung vor sich geht, während Retortenkohle oder bei hoher Temperatur durch Behandlung mit Chlor gereinigte Holzkohle unter gleichen Verhältnissen eine intensive Schwarzfärbung des Wassers in alkalischen, sowie in einigen sauren Lösungen hervorrufen. Als Ursache dieser Färbung ist eine von den Autoren Mellogen (Melagen?) genannte Verbindung zu betrachten, welche als fester schwarzer Körper erhalten werden kann, für dessen Zusammensetzung $C^{11}H^{2}O^{4}$ der einfachste Ausdruck ist. *(L'Orosi. VI. No. 1. pag. 12.)* Dr. *G. V.*

Phosphorpillen bereitet Alonzo Robbins nach folgender Vorschrift: Phosphor 0,06 wird in Chloroform 4 C.C. gelöst, Bals. Tolutan. 2,0 mit farin. Tritici 4,5 fein zerrieben und mit der Phosphorlösung zu einer Masse angestossen, aus der 100 Pillen formirt werden, die entweder mit concentrirter ätherischer Tolubalsamlösung befeuchtet und dann in Süssholzpulver gerollt oder mit Gelatine überzogen werden. Die Gelatine kann kalt oder warm aufgetragen werden; ersteres gestattet das Vorräthighalten einer Gelatinelösung, doch trocknen die Pillen langsam, während bei Anwendung der heissen Lösung das Trocknen rasch geschieht. Die kalt anzuwendende Gelatinelösung besteht aus 30 g. Gelatine und 75 g. Essigsäure mit einem Zusatz von 45 g. Spir. nitri dulc. und 0,5 Ol. Gaultheriae. Die heiss anzuwendende Lösung bereitet man durch Auflösen von 30 g. Gelatine und 15 g. Zucker in 60 g. Wasser; dabei muss während der Arbeit das verdampfende Wasser entsprechend ersetzt werden. *(The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 650. pag. 468.)* *M.*

Das Aloïn aus der Jafferabad-Aloë, einer auf dem Markt zu Bombay erscheinenden Handelssorte, fand W. A. Shenstone als identisch mit Zemaloïn und Barbaloïn, indem es wie diese beim Behandeln mit Salpetersäure Chrysammin-, Pikrin- und Oxalsäure liefert. Die Nomenclatur der Aloïne von verschiedenem Herkommen zu vereinfachen, macht Shenstone ferner den Vorschlag, die Aloïne mit gleichen Eigenschaften unter eine einheitliche Benennung zusammenzufassen, während das von allen übrigen wesentlich abweichende Nataloïn seine Bezeichnung beibehält. Zemaloïn, Socaloïn und Jafferabad-Aloïn stimmen andererseits in den meisten Punkten mit Barbaloïn so überein, dass sie alle unter die Bezeichnung des letzteren, als des zuerst dargestellten fallen können. Auf dieser Grundlage ist die Eintheilung folgende:

1) Nataloïn von Natal-Aloë, liefert bei Behandlung mit Salpetersäure nur Pikrinsäure und Oxalsäure, ohne dass, selbst beim Erhitzen, Röthung eintritt;

2) Barbaloïn liefert bei Behandlung mit Salpetersäure Chrysammin-, Pikrin- und Oxalsäure, lässt sich aber durch verschiedenes Verhalten gegen Salpetersäure unterscheiden in:

a) α-Barbaloïn von Barbados-Aloë wird durch Salpetersäure in der Kälte geröthet und

b) β-Barbaloïn von Soccotra-, Zanzibar- und Jafferabad-Aloë wird durch Salpetersäure nur beim Erhitzen orangeroth gefärbt, in der Kälte ebenso durch rauchende Salpetersäure. *(The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 650. pag. 461.)* *M.*

Ueber Odika, das Fett aus den Samenkernen eines im äquatorialen Westafrika einheimischen, ahornähnlichen Waldbaumes, und dessen Gewinnung macht H. W. Bacheler von einer Missionsstation am Ogowe-Fluss aus interessante Mittheilungen, die freilich insofern unvollkommen sind, als das sumpfige Terrain, in dem der die Odika liefernde, Aba genannte Baum wächst, das Sammeln von Blüthen und damit die Classificirung der Pflanze nicht gestattete. Die in reifem Zustande goldgelben, abgeflacht eiförmigen Abapflaumen besitzen die Grösse eines Gänseeies und enthalten dem Fruchtfleisch eingebettet einen nierenförmigen, doppeltgeflügelten Kern, der zwei Drittel des Fleisches einnimmt und einen Samen enthält, der zwei Drittel der Grösse des Kernes besitzt. Die von dem werthlosen Fruchtfleisch befreiten Samen werden durch Rauch und Hitze erweicht, in grossen Trögen zerstampft und in mit Bananenblättern ausgelegten Körben zusammengepresst, dann einen Tag lang den Sonnenstrahlen ausgesetzt und schliesslich über Nacht abgekühlt. So vorbereitet bildet die Odika bei den Eingeborenen ein wichtiges Nahrungsmittel, das als dicker Brei mit gekochtem Pisang genossen wird.

Von Bacheler angestellte Versuche, aus der Odika mittelst Aschenlauge Seife herzustellen, misslangen; dagegen bildete das Kochen der Masse mit der Lauge ein Mittel, das Fett oben schwimmend zu erhalten, was auf andere Art sich schwer erreichen lässt. Das gereinigte Fett hat grosse Aehnlichkeit mit weicher Cacaobutter und eignet sich zu Salben und Suppositorien. *(New Remedies. Vol. XI. No. 11. pag. 322.)* *M.*

Apparat zur Bestimmung des Ammoniaks in Trinkwasser. — Bei der ausserordentlich geringen, in Trinkwässern enthaltenen Ammoniakmenge ist es bei deren Bestimmung wichtig, den Zutritt der besonders in Laboratorien stets ammoniakhaltigen Atmosphäre völlig auszuschliessen, um so mehr, als gerade der Wasserdampf im Stadium der Verdichtung Ammoniak begierig aufnimmt. Die Möglichkeit des Luftzutrittes auszuschliessen, ist der

Zweck eines von Tichborne construirten einfachen Apparates: bei diesem mündet die Retorte, aus der das Wasser für sich oder mit Alkali destillirt wird, luftdicht in die langhalsige Vorlage, deren zweite Oeffnung mittelst Gummischlauches mit zwei aufeinander folgenden Kugelröhren verbunden ist. Die Kugelsysteme sind ähnlich dem Liebig'schen Kaliapparat mit dem Unterschied, dass die beiden aufwärts steigenden mit je einer grossen Kugel versehenen Röhren einen rechten Winkel bilden mit der horizontalen aus drei kleineren Kugeln bestehenden Röhre, deren mittlere Kugel mit einem Glashahn zum Füllen und Leeren des Apparates versehen ist. Die beiden durch Gummischlauch mit einander verbundenen Kugelröhren sind zur Verhütung einer Verwechslung äusserlich zu kennzeichnen. Die Retorte wird mit circa 250 C.C. des zu untersuchenden Wassers beschickt, die beiden Kugelröhren mit absolut ammonfreiem, gut ausgekochtem Wasser, das mit Nessler's Reagens keine Reaction giebt.

Nach Beendigung der Destillation ist beinahe sämmtliches Ammoniak in der Vorlage, ein kleinerer Theil von hier in die erste Kugelröhre entwichen, zugleich aber beim Rückwärtssteigen des Kugelröhreninhaltes etwas atmosphärisches Ammoniak in die zweite Kugelröhre eingedrungen; der Inhalt des letzteren wird nicht weiter berücksichtigt, der der ersteren in die Vorlage gegossen. Enthält die Luft, in der gearbeitet wird, nicht ungewöhnlich viel Ammon, so kann der Inhalt der zweiten Kugelröhre zu mehreren Destillationen dienen ohne Erneuerung.

In verschiedenen Controlversuchen bestimmte Tichborne die Ammoniakmenge in der Vorlage und den beiden Kugelsystemen und fand bei einem Wasser auf je 100,000 Theile in der Vorlage 0,003, in der ersten Kugelröhre 0,001 und in der zweiten so wenig Ammoniak, dass es wohl qualitativ, aber nicht mehr quantitativ sich bestimmen liess. *(The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 649. pag. 446.)* *M.*

Zur Constitution des Brucins. — Wie schon Strecker, Liebig u. A. constatirt haben, tritt bei der Behandlung von Brucin mit verdünnter Salpetersäure neben andern Producten Methyl- oder Aethylnitrat oder Nitrit auf und legt die Formel des Brucins die Vermuthung nahe, dass wir in demselben ein Dimethoxylderivat des Strychnins haben. Ebenso ergeben neuere von Shenstone angestellte Versuche, dass beim Erhitzen von Brucin mit seinem fünfzehnfachen Gewicht Salzsäure unter gewissen Bedingungen Methylchlorid sich bildet; es scheint demnach zweifellos, dass das Brucin als Strychnin angesehen werden kann, in dem 2 Atome Wasserstoff durch 2 Methoxylgruppen ersetzt sind, die Formel des Brucins demnach wäre: $C^{21}H^{20}(CH^3O)^2N^2O^2$. *(The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 653. p. 536.)* *M.*

Verhalten von Schwefelkohlenstoff zu Kaliumpermanganat. — Eine ausführliche Arbeit von E. Obach führte im wesentlichen zu folgenden Resultaten.

1) Weder festes $KMnO^4$, noch dessen neutrale oder angesäuerte wässerige Lösung wirken direct auf reinen CS^2; ebenso wenig auf die in käuflichem Material vorhandenen übelriechenden, senfölartigen Körper oder den freien Schwefel. Nur der etwa vorhandene Schwefelwasserstoff wird hierbei zerstört, wobei häufig freier Schwefel dafür in Lösung geht.

2) Die durch reinen CS^2 bewirkte langsame Reduction der Permanganatlösung erfolgt secundär durch den H^2S, welcher namentlich bei Einwirkung des Lichtes durch Umsetzung mit dem Lösungswasser gebildet wird.

3) Als Reinigungsmittel des käuflichen CS^2 gab pulverförmiges Quecksilbersulfat hinsichtlich der Entfernung der senfölartigen Körper die besten Resultate.

4) Die Metalle Silber, Quecksilber und Kupfer wirken auf schwefelwasserstoffhaltigen, sonst aber reinen CS^2 bei Luftzutritt nach verhältnissmässig kurzer Zeit ein unter Bildung der entsprechenden Schwefelmetalle. Bei Luftausschluss hingegen wird Silber gar nicht, Quecksilber kaum merkbar, jedoch Kupfer immer noch deutlich gefärbt. *(Journ. pract. Chem. 26, 281.)* *C. J.*

Chinone und Hydrochinone. — Nach R. Nietzki erhält man das Chinon am besten durch Oxydation einer Lösung von Anilin in verdünnter Schwefelsäure mittelst Kaliumbichromat und Ausschütteln des gebildeten Chinons mit Aether. Beim Abdestilliren desselben bleibt das Chinon in grossen goldgelben Krystallen zurück.

Arbeitet man auf Hydrochinon, so leitet man so lange schweflige Säure in die Flüssigkeit, bis nach längerem Stehen ein deutlicher Ueberschuss davon wahrzunehmen ist. Die filtrirte Flüssigkeit wird dann mit Aether ausgeschüttelt. Die Umwandlung des Chinons in Hydrochinon durch schweflige Säure verläuft glatt nach dem Schema:

$$C^6H^4O^2 + H^2SO^3 + H^2O = C^6H^6O^2 + H^2SO^4.$$

Bei seinen Versuchen, das Chinon direct zu nitriren, fand der Verfasser, dass dasselbe in der Kälte selbst von der stärksten HNO^3 unverändert gelöst wird, so dass man nach dem Verdünnen mit Wasser es mit Aether wieder ausschütteln kann.

Beim Erwärmen tritt unter Bildung von Oxalsäure und Blausäure völlige Zersetzung ein. Hydrochinon zersetzt sich dagegen schon in der Kälte unter Bildung ähnlicher Producte. Sehr leicht gelingt die Nitrirung des Hydrochinons jedoch, wenn man seine Hydroxylwasserstoffe vorher durch Alkohol oder Säureradikale ersetzt.

Leitet man in eine ätherische Hydrochinonlösung so lange salpetrige Säure, bis die Lösung dunkelgrün geworden ist, so scheidet

sich bei längerem Stehen in der Kältemischung ein goldgelber krystallinischer Körper aus von der Zusammensetzung $C^6\left\{\begin{matrix}(NO^2)^2\\(HO)^2\end{matrix}\right.O^2$. Derselbe ist analog der Brom- und Chloranilsäure zusammengesetzt, nur dass er anstatt der Brom- resp. Chloratome Nitrogruppen enthält, also Nitranilsäure.

Die Salze derselben lassen sich leicht darstellen und alle sind secundäre von der allgemeinen Formel $C^6N^2O^8M^2$. Mono-, Di- und Trinitrodiäthylhydrochinon wurden ebenfalls dargestellt. Das erstere krystallisirt in zolllangen gelben Nadeln; das zweite lässt sich durch partielle Krystallisation aus Alkohol in 2 Körper scheiden, von denen der eine bei 130°, der schwieriger lösliche bei 176° schmilzt. Beide bilden schwefelgelbe Nadeln der Formel $C^6H^2(NO^2)^2(OC^2H^5)^2$, welche in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig löslich, in Wasser unlöslich sind.

Das Trinidroderivat krystallisirt in langen schwefelgelben Nadeln, welche sich am Lichte schnell orangegelb färben und bei 130° schmelzen.

Das Toluchinon $C^7H^6O^2$ lässt sich nach obigem Verfahren direct aus dem Orthotoluidin erhalten und analog auch das Hydrotoluchinon $C^7H^8O^2$, welches farblose perlmutterglänzende Blättchen bildet. *(Liebig's Ann. Chem. 215, 125.)* *C. J.*

Volumgewicht des Schwefelsäuremonohydrates. — Bekanntlich erhält man weder durch Eindampfen der concentrirten Schwefelsäure, noch durch Destillation derselben das reine Monohydrat, sondern stets eine schwächere Säure von nur etwa 98,5 % Monohydrat.

Das reine Monohydrat, von Marignac durch starke Abkühlung der möglichst concentrirten Säure und wiederholtes Umkrystallisiren der ausgeschiedenen festen Verbindung dargestellt, giebt bereits bei 30 — 40° Anhydrid ab.

Eine nicht concentrirte Säure wurde auf etwa ihr halbes Volumen eingekocht, der Rückstand enthielt 89 . 50 % H^2SO^4 und hatte das spec. Gew. 1,857 bei 0°. Wurde dieselbe Säure destillirt und die mit gleichbleibender Zusammensetzung übergehenden letzten Antheile gesondert aufgefangen, so enthielten sie 98,66 % H^2SO^4 und hatten das spec. Gew. 1,8575 bei 0°. Für das reine Monohydrat dagegen bestimmte Schestel, übereinstimmend mit Marignac, das spec. Gew. zu 1,854. Die bei der Destillation mit constanter Zusammensetzung zuletzt übergehende, concentrirteste Säure ist auch zugleich die Säure vom höchsten Volumgewichte. *(Journ. pract. Chem. 26, 246.)* *C. J.*

Ueber die Volumenänderungen wasserhaltiger Salze beim Erwärmen und über die dabei erfolgenden chemischen Umlagerungen berichtet E. Wiedemann.

1) Kaliumaluminiumsulfat (Alaun). Bis etwa 50° tritt eine regelmässige Ausdehnung ein, auf welche dann eine Contraction folgt.

Bei weiterem Erhitzen schmolz der Alaun bei ca. 90° unter starker Ausdehnung. Beim Abkühlen bleibt der Alaun, indem er sich zusammenzieht, im überschmolzenen Zustande flüssig, dann erstarrt er plötzlich unter starker Contraction. Die sich ausscheidenden Krystalle sind theils spiessförmig, theils Würfel. Letztere entsprechen dem gewöhnlichen Alaun, erstere sind noch näher zu untersuchen.

2) Eisenammoniumsulfat (Eisenalaun). Bei ca. 34° schmilzt das Salz unter starker Ausdehnung zu einer braunen Flüssigkeit, aus der sich nach einem weiteren Erhitzen und darauf folgender Abkühlung einzelne Krystalle ausscheiden, die aber nicht wieder vollkommen erstarrt.

Die braune Farbe des geschmolzenen Alauns zeigt, dass sich das Eisenoxyd in ihm im colloïden Zustande befindet.

3) Ammoniumaluminiumalaun dehnt sich von 20,6° an bis 73° aus ohne irgend eine bemerkenswerthe Erscheinung, bei 73° trübt er sich und schmilzt bei ca. 92°. Beim Abkühlen erstarrt er wieder bei 62° und nimmt bei 22° wieder nahezu dasselbe Volumen wie vor dem Erwärmen ein.

4) Kaliumchromalaun verhält sich beim Erwärmen dem vorigen analog, bei ca. 75° trübt er sich ohne Contraction und schmilzt bei 92°; beim Abkühlen scheiden sich bei 68° einige Krystalle aus, während der grössere Theil auch bei gewöhnlicher Temperatur flüssig bleibt und die grüne Farbe zeigt.

Analoge Versuche mit Magnesiumsulfat und Zinksulfat lehrten zwei neue Modificationen derselben kennen, nämlich $MgSO^4 + 6H^2O$ und $ZnSO^4 + 6H^2O$, welche sich bei 93° und resp. 69° ausschieden. *(Ann. Phys. Chem. N. F. 17, 561.)* *C. J.*

Bestimmung des Hämoglobins im Blut auf optischem Wege. — E. Branly sagt: Hämoglobin übe sein Absorptionsvermögen hauptsächlich auf eine engbegrenzte, sehr sichtbare Region des Spectrums aus; die Spectrophotometer sind den Photometern überlegen bei der Bestimmung des Farbstoffs im Blute. Eine beliebige Region des Spectrums kann zum Studium der quantitativen Veränderungen des färbenden Bestandtheils vom Blute ausgewählt werden, aber die Absorption in den zwei schwarzen Streifen zwischen den Linien D und E zeigt die meiste Beständigkeit und lässt sich mit der grössten Genauigkeit messen; auf den breitesten schwarzen Streifen in der Nähe von Grün beziehen sich die Messungen Branly's. Ein Nichtübereinstimmen zwischen den Bestimmungen, die in den verschiedenen Regionen des Spectrums gemacht werden, verräth eine Aenderung des Farbstoffs. Ist der Apparat einmal geregelt, so betragen die Beobachtungsfehler weniger als $^1/_{50}$, ausserdem genügt es, wegen der Verhältnissmässigkeit zwischen der

Absorption und der Menge des Hämoglobins, ein für allemal das Absorptionsvermögen eines reinen titrirten Hämoglobins zu messen; dann giebt eine einfache Berechnung die Zahl der Gramme reinen Hämoglobins in 1 Liter Blut. Ist die Identität von verschiedenem Blut und Hämoglobin bestimmt, so kann irgend ein Hämoglobin zur Vergleichung ausgewählt werden. Das Blut soll frisch angewandt werden d. h. höchstens einige Stunden nach seiner Erlangung und um so früher, je höher die Temperatur ist.

Das Bestimmen des Hämoglobins mit dem Spectrophotometer empfiehlt sich für physiologische und pathologische Untersuchungen. 1 C.C. fibrinbefreites Blut genügt; ferner macht die grosse Verdünnung der angewandten Lösung den Einfluss fremder Elemente des Blutes auf den färbenden Bestandtheil, wegen seiner Geringfügigkeit, unbestimmbar.

Verf. beabsichtigt, die durch photometrische Bestimmung der Intensität des durchgelassenen Lichtes erhaltenen Resultate mit den durch Zählen der Blutkörperchen erlangten Resultaten zu vergleichen. *(Annales de Chimie et de Physique. Série 5. Tome 27. p. 238.)*

C. Kr.

Ueber Zinnmonoxyd und einige seiner Verbindungen stellte A. Ditte eine Reihe von Versuchen an, die ihn zu folgenden Schlussfolgerungen führten:

Das Zinnmonoxydhydrat kann sich in wasserfreies Oxyd umwandeln unter dem Einflusse von Spuren einer Säure, die fähig ist mit ihm Salze zu bilden, die sich mit siedendem Wasser in freie Säure und Oxyd zerlegen, das sich dann in Krystallen ausscheidet. Dieselbe Umwandlung erfolgt unter dem Einflusse von Salzen wie Chlorzinn oder Chlorammonium, die sich bei Gegenwart von Wasser zerlegen und eine kleine Menge Säure in Freiheit setzen, die wie oben beschrieben wirkt. Die Umwandlung erfolgt nicht unter dem Einflusse von Säuren, die Salze bilden, die durch Wasser unzerlegbar sind (Salpetersäure); sie findet auch nicht bei Einwirkung jener statt, die Salze geben, welche das Wasser zerstört, indem es ein basisches unter den Versuchsbedingungen unzersetzliches Salz bildet (Schwefelsäure).

So theilen sich die Säuren nach ihrem Verhalten gegen Zinnmonoxyd in 2 Gruppen: 1) die einen (Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Essigsäure etc.) geben mit diesem Oxyde durch siedendes Wasser vollständig zersetzbare Salze, die ihre Umwandlung in krystallisirtes wasserfreies Oxyd durch aufeinanderfolgende Reactionen zu Wege bringen. Ihre Salze, die sich mit Wasser zersetzen, indem sie freie Säure bilden (Chlorzinn, Chlorantimon, Bromammonium, Chlorammonium, Biacetate etc.) verhalten sich wie die Säuren und bewirken, wie sie die Krystallisation des Zinnoxydes. 2) Die anderen Säuren geben mit diesem Oxyd durch Wasser unzerlegbare Salze (Salpeter-

säure) oder zersetzbar durch dasselbe, indem sie ein basisches Salz bilden, welches das Wasser nicht zerstört (Schwefelsäure), die die auf einander folgenden Reactionen nicht geben, und niemals wird das Zinnhydrat unter ihrem Einflusse zu wasserfreiem krystallisirtem Oxyde.

Die Bildung von wasserfreiem krystallisirtem Oxyd auf Kosten des Hydrates wird durch die Alkalien (Kali, Natron) veranlasst in der Kälte und Wärme, doch ist hierbei die Reaction verwickelter und hängen die Resultate zugleich von der Temperatur des Versuches und von der Concentration der Flüssigkeit ab. Je nach den Umständen kann man Kaliumstannat und krystallisirtes Zinnmonoxyd erhalten, oder letzteres verschwindet gänzlich und lässt an seiner Stelle Alkalistannat und metallisches Zinn. Ammoniak wirkt ganz verschieden: es bewirkt nicht allein keine Umwandlung des Hydrates in krystallisirtes Oxyd, sondern es verhindert dies unter den Umständen, bei denen dies stattgefunden haben würde, wenn kein Ammoniak in der Flüssigkeit vorhanden wäre. Das wasserfreie krystallisirte Oxyd kann sehr verschiedenes Aussehen haben, das jedoch nicht gestattet, von bestimmten isomerischen Zuständen zu sprechen.

Durch Einwirkung von Rothglühhitze zerlegt sich wasserfreies Zinnmonoxyd theilweise in metallisches Zinn und Dioxyd, das sich mit dem nichtzersetzten Theile des Monoxyds vereinigt und eine Verbindung nach der Formel SnO^2, $2SnO$ bildet.

Die Silber-Palladium- und Platinsalze geben mit den Salzen des Zinnmonoxydes bald Metastannate, bald Stannate, je nach den Verhältnissen der vorhandenen Reagentien. Die Metastannate und Stannate besitzen im allgemeinen gleiche Eigenschaften und da sie sehr stark gefärbt sind, bilden sie sehr empfindliche Reagentien, die ermöglichen, die Salze des Zinnmonoxydes zu charakterisiren und sie von jenen zu unterscheiden, welche das Dioxyd dieses Metalles bildet. *(Annales de Chimie et de Physique. Série 5. Tome 27. pag. 145.)* *C. Kr.*

Vorsichtsmaassregel beim Gebrauch von Chrysophansäure. — Dr. Fox, der die Anwendung der Chrysophansäure bei Behandlung von Psoriasis sehr rühmt, macht darauf aufmerksam, dass diese Verwendung mit 2 Uebelständen behaftet ist. Denn erstens wird auf der gesunden Haut eine Entzündung erzeugt und zweitens werden Wäsche und Kleidung, da wo sie mit der Chrysophansäure in Berührung kommen, befleckt. Beides vermeidet man, indem man die Säure mit ein wenig Wasser zu einem Teige anrührt.

Diesen trägt man sodann auf die psoriasischen Stellen auf, von denen man vorher durch ein oder mehrere warme Bäder die Schup-

pen entfernt hat. Sobald die aufgetragene Säure trocken ist, was in 2 Minuten geschieht, bedeckt man sie mit einer Collodiumschicht, die sie hart macht und schützt. Das Ganze bleibt einige Tage an seiner Stelle und wiederholt man, wenn es abfällt oder man es durch Waschen wegnimmt, das Verfahren. Durch diese Methode wird die Chrysophansäure in ihrer wirksamsten Form in permanentem Contact mit den kranken Stellen gehalten und werden weder die angrenzenden gesunden Theile entzündet, noch die Kleidung verunreinigt. Das Collodium liesse sich durch Gutta Percha ersetzen, wenn man die Ränder mit Chloroform bestreicht, die nur so an der Haut haften. *(L'Union pharmaceutique. Vol. 23. pag. 411. New-York Medical News.)* *C. Kr.*

Ueber die unmittelbaren Grundstoffe des Copaivabalsams und über die Copaiva- und Metacopaivasäure des Handels berichtet Brix. Er destillirte Copaivabalsam in einem Wasserdampfstrom, wobei das Wasser eine ölige Flüssigkeit mit überführte, die über Chlorcalcium getrocknet und über Natrium rectificirt bei 250 bis 260° siedet; es ist dies eine farblose Flüssigkeit, ihre Formel $C^{20}H^{32}$ und ihr specifisches Gewicht bei 17° = 0,892. Durch ein Gemenge von Kaliumbichromat und Schwefelsäure oxydirt, giebt sie Essigsäure und Terephtalsäure. Sie bildet mit Wasser ein Hydrat $3(C^{20}H^{32}) + H^2O$, das bei 252—260° siedet und eine schöne blaue Farbe besitzt; dieses Hydrat ist löslich in Alkohol und Aether; es wird nicht zerlegt durch Kochen über Natrium und giebt sein Wasser nur an Phosphorsäureanhydrid ab. Ausser dem Kohlenwasserstoff $C^{20}H^{32}$ enthält der Copaivabalsam eine kleine Menge harziger Stoffe.

Die im Handel unter der Bezeichnung Copaivasäure und Metacopaivasäure sich findenden Körper bilden einen und denselben Stoff, der bei 126—129° schmilzt, keine Eigenschaften einer Säure besitzt und in Kali und Ammoniak unlöslich ist. Er löst sich in Aether und in Alkohol, woraus hinzugegossenes Wasser ihn in glänzenden Nadeln fällt, welche die Formel $C^{20}H^{30}O^2$ besitzen. Dieser Körper liefert ein Diacetylderivat $C^{20}H^{28}O^2(C^2H^3O)^2$, das bei 74—75° schmilzt. *(L'Union pharmaceutique. Vol. 23. p. 400. Comptes rendus.)* *C. Kr.*

Unveränderliches Leinsamenpulver. — Die Forderung des Codex, dass das zu Heilzwecken verwandte Leinsamenpulver immer frisch bereitet werden soll, wird wie Lailler mittheilt, nicht immer streng eingehalten. Die bekannten Uebelstände, die durch Anwendung von altem Leinsamenpulver hervorgebracht werden, rühren, wie auch der Codex es sagt, von dem darin enthaltenen, durch die Länge der Aufbewahrung, ranzig gewordenen Oele her. Dieses in dem Samen enthaltene Oel vor dem Ranzigwerden zu schützen

erscheint unmöglich. Dagegen gelang es Lailler nach vielen Versuchen, dem Leinsamen pulverdas Oel, die Ursache seines Verderbens, zu entziehen, ohne dadurch dessen heilsamen Eigenschaften zu schaden. Die Frage, ob Leinsamenpulver, das gänzlich von seinem Oel befreit ist, doch noch alle seine ursprünglichen erweichenden Eigenschaften besitzt, beantwortete schon 1868 Deschamps (d'Avallon) in seinem Compendium der Pharmacie bejahend. Vergleichende Versuche zeigten Lailler, dass von dem nach seiner Methode entölten Leinsamenpulver ein gleiches Gewicht mehr Schleim gab als frisch bereitetes. Zu einem Umschlag von passender Consistenz waren 25 % weniger von dem entölten Leinsamenpulver erforderlich wie von dem gewöhnlichen. Die Umschläge mit ersterem Pulver sind weniger schwer und bleiben länger warm, wie die mit dem zweiten. Bei Bereitung von Umschlägen mit entöltem Leinsamenpulver entwickelt sich kein unangenehmer Fettgeruch, wie dies bei gewöhnlichem Leinsamenpulver der Fall ist. Der Hauptvorzug des entölten Pulvers besteht darin, dass es wegen seiner Befreiung von Oel nicht ranzig werden kann. Verf. fügt noch bei: die Unveränderlichkeit des Pulvers beziehe sich nur auf sein Ranzigwerden, im übrigen erleide es wie alle vegetabilischen Pulver mit der Zeit Veränderungen, die einen Theil seiner erweichenden Eigenschaften vernichten, aber ihm nicht die reizenden Eigenschaften mittheilen, welche die Oxydation des Oeles veranlasst. Das Entfernen des Oeles aus Leinsamenpulver ist nichts neues, alles im Handel verbreitete Leinöl hat keinen anderen Ursprung; aber das Oel vom Leinsamenpulver zu trennen, ohne irgendwie seinen Schleimgehalt zu verringern, ohne ihm eine schädliche Eigenschaft mitzutheilen, ohne die Art seiner Verwendung zu ändern und ohne seinen Preis merklich zu erhöhen, hält Lailler für einen Fortschritt. Alle diese Vorzüge wurden von ihm, unter Beobachtung gewisser Bedingungen bei der Ausführung, durch Behandeln des Leinsamenpulvers mit Schwefelkohlenstoff erlangt. *(Répertoire de Pharmacie. Tome X. pag. 439.)* *C. Kr.*

Ueber Einwirkung der Kälte auf die Lebensfähigkeit der Trichinen bringen Bouley und Gibier folgende Mittheilungen. Von einem als trichinenhaltig erkannten Schinken wurden 2 Stücke Fleisch, das eine 950 g. und das andere 1120 g. schwer in zwei Kälteapparaten einer Temperatur von -22^0 bis -27^0 ausgesetzt; nach $2\frac{1}{2}$ Stunden wurden sie herausgenommen und constatirt, dass sie in ihrem Innern eine Temperatur von -20^0 erlangt hatten.

Die mikroskopische Untersuchung liess in dem der Kälte nicht ausgesetzten Fleische die lebenden Trichinen leicht erkennen, von denen bei einer Wärme von 35 bis 40^0 die aus ihren Kapseln ausgetretenen sich lebhaft aufrollten, während jene, die noch eingekapselt waren, sich zusammenrollten. Wurde weiter erhitzt, so bewegte

sich die Trichine ungestüm, wurde dann unbeweglich: sie war von der Hitze getödtet. Die Trichine des gefrorenen Fleisches blieb derselben Probe ausgesetzt unbeweglich. Sie verlor erst ihre Gestalt, als durch den Einfluss der Hitze, die Kapsel sich zusammenzog.

Todte Trichinen färben sich mit Methylanilinviolett ebenso intensiv, wie die Muskelfasern. Lebende Trichinen widerstehen dieser Färbung länger als 8 Tage. Wenn man sie durch Hitze tödtet, so färben sich die Trichinen fast augenblicklich. Man kann auf diese Weise leicht die Lebensfähigkeit in gefrorenem und anderem Fleische constatiren. Die in dem ersteren färben sich sofort, während die in dem anderen ihre Durchsichtigkeit behalten. Ein gleiches Resultat geben Ammoniumpicrocarminat und Anilinblau. Nährt man Vögel mit trichinenhaltigem Fleische, so werden ihre Muskeln nicht von den Embryonen der Trichinen erfüllt, wie dies bei den Menschen und Schweinen der Fall ist. Die lebend verschlungenen Trichinen dagegen fangen im Innern der Vögel an sich zu entwickeln und weil sie der Einwirkung der Verdauungssäfte widerstehen, so findet man sie lebendig im Darmkanal und den Excrementen. Die todte Trichine dagegen wird verdaut und findet man von ihr keine Spur mehr.

Die Verf. gaben fünf Vögeln von dem gefrornen Fleische und fünf andern von dem nicht gefrornen und fanden im Darm und den Excrementen der mit gefrorenem Fleische gefütterten Vögel keine Trichine, dagegen sehr viele bei den Vögeln die mit Fleisch gefüttert worden waren, das man nicht hatte gefrieren lassen. Das gefrorene Fleisch zeigt keine Veränderung nach dem Aufthauen, so dass man zwischen den Stücken, die gefroren, und jenen, die nicht gefroren waren, keinen Unterschied auffinden kann. Ein von den Verfassern neuerdings mit einem trichinenhaltigen Schinken von 7 Kilog. Gewicht vorgenommener Versuch zeigte, dass eine Temperatur von — 12° bis — 15° genügt, um die in ihm enthaltenen Trichinen zu vernichten. Durch diese Versuche scheint also der Beweis geliefert, dass es um Trichinen zu tödten genügt, wenn man das verdächtige Fleisch einer Temperatur von — 15° bis — 20° aussetzt. *(Répertoire de Pharmacie. Tome X. pag. 419.)* *C. Kr.*

Ueber die Eigenschaften der antiseptischen Mittel und der flüchtigen Producte der Fäulniss bringt Dr. G. Le Bon eine Reihe von Beobachtungen. Das Desinficirungsvermögen irgend eines antiseptischen Mittels ist um so schwächer, je älter die Fäulniss ist. Nimmt man als Normalflüssigkeit eine wässerige Lösung, die $^1/_{10}$ ihres Gewichtes zerhacktes Fleisch enthält, so haucht diese Lösung in der ersten Zeit ihrer Fäulniss einen schlechten Geruch aus, der jedoch leicht durch eine relativ kleine Menge des antiseptischen Mittels zerstört wird. Nach Verlauf von etwa 2 Monaten werden sich neue Körper mit einem speciellen Geruche entwickelt

haben, der im Gegensatze zu dem, was man annehmen könnte, nur durch eine mindestens zehnfache Menge des Antisepticums zerstört werden kann. Will man die Wirksamkeit der antiseptischen Mittel messen und nimmt als Basis ihre desinficirende Eigenschaft auf ein gegebenes Gewicht der vorerwähnten Lösung, so sieht man, dass die kräftigsten Desinfectionsmittel das Kaliumpermanganat, Chlorkalk, mit Essigsäure angesäuerter Eisenvitriol, Carbolsäure und Natriumglyceroborat sind. Um z. B. 10 C.C. der vorstehenden Normallösung zu desinficiren, braucht man 500 C.C. einer gesättigten Salicylsäurelösung, 80 C.C. einer gesättigten Carbolsäurelösung, 80 C.C. einer 10procentigen Lösung von Natriumglyceroborat und nur einige Tropfen einer hundertstel Kaliumpermanganatlösung.

Es besteht kein Parallelismus zwischen der desinficirenden Wirkung eines antiseptischen Mittels und seiner Einwirkung auf Microbe. Kaliumpermanganat, das eines der kräftigst wirkenden Desinfectionsmittel ist, übt keine beachtenswerthe Einwirkung auf die Microbe aus. Alkohol, der ihre Entwicklung auf die Dauer hindert, desinficirt die Fäulnissproducte nur sehr schwach.

Es besteht keine Wechselbeziehung zwischen dem Vermögen, die Erzeugung der Fäulniss zu verhindern und jenem dieselbe anzuhalten, wenn sie einmal begonnen hat.

Alkohol und Carbolsäure, die Hauptpräservativmittel sind, haben nur eine sehr schwache Einwirkung auf begonnene Fäulniss; die Carbolsäure ist in der Chirurgie einzig und allein als Schutzmittel so nützlich.

Mit Ausnahme einer sehr kleinen Zahl von Körpern, die wie das Quecksilberchlorid furchtbare Gifte sind, wirkt die Mehrzahl der antiseptischen Mittel und besonders die Carbolsäure, auf die Bacterien nur sehr schwach. Mischt man 10 C.C. vorstehender Normallösung mit 50 oder selbst 100 C.C. gesättigtem Carbolwasser, so werden die grössten Bacterien unbeweglich, die kleinsten jedoch bleiben lebhaft und erzeugen sich vollkommen in Culturen wieder.

Verf. besitzt 4 Monate alte Carbolsäurelösungen, die reichlich Bacterien enthalten; er sieht Carbolsäure für eine der besten Flüssigkeiten an, die man beim Conserviren von lebenden Bacterien während langer Zeit verwenden könne.

Die Versuche über Cadaveralkaloïde können die Frage nicht lösen, ob die flüchtigen Alkaloïde die der Fäulniss ihren Geruch geben, giftig sind, weil diese Versuche im Allgemeinen gemacht wurden, indem man in den Organismus Producte der Fäulniss einführte, die Bacterien enthielten, denen man die beobachteten Zufälle zuschreiben könnte. Verf. brachte, nachdem er mehrere Verfahrungsweisen versucht hatte, einfach Frösche in ein Deckelglas, auf dessen Boden sich eine sehr dünne Schicht der vorerwähnten Normalflüssigkeit befand. Man beobachtet, dass von Beginn der Fäulniss an die Flüssigkeit zwar reich an Schwefelwasserstoff ist, einen äusserst üblen

Geruch besitzt und von Bacterien wimmelt, auch, wie man weiss, sehr giftig wirkt, wenn man sie unter die Haut einspritzt, dennoch keine merkliche Einwirkung auf die Thiere ausübt, die sie einathmen. Wenn dagegen diese Flüssigkeit 2 Monate alt ist, und dann, wie man weiss, keine giftigen Eigenschaften mehr besitzt, so tödtet sie in einigen Minuten die Thiere, welche die Gase einathmen. Es giebt also hier keine Wechselwirkung zwischen der giftigen Kraft eines faulenden Körpers und der giftigen Kraft der flüchtigen Körper, die sich daraus entwickeln. Diese beiden Eigenschaften erscheinen selbst in umgekehrtem Verhältnisse. Die kleine Menge der Producte der vorgeschrittenen Fäulniss, die nöthig ist, um ein Thier durch einfaches Mischen mit der Luft, die es einathmet, zu tödten, zeigt, dass diese flüchtigen Alkaloïde äusserst giftig sind. Die Beobachtungen, die der Verf. während seiner Versuche, gegen seinen Wunsch an Personen, die sein Laboratorium betraten, sowie an seiner eigenen Person machen musste, zeigten ihm, dass diese Alkaloïde auch auf den Menschen giftig einwirken. Verf. kennt nur sehr wenige Körper, so das Nicotin, die Blausäure und das neue Alkaloïd, das er aus dem Tabak gewann und der Academie vorwies, die ebenso giftig sind.

Vorstehende Versuche erklären die Unglücksfälle, welche das Wiederausgraben von seit längerer Zeit beerdigten Körpern begleitet haben und zeigen, dass die Luft der Friedhöfe gegenüber der gegentheiligen Behauptung, die sich auf ihren geringen Gehalt an Microben stützte, sehr gefährlich sein kann. Diese Versuche erklären die so oft constatirten Typhusepidemien und ähnlichen Leiden, indem sie zeigen, dass sie von flüchtigen Körpern ausgehen, die von in Fäulniss sich befindenden Stoffen herrühren. Die flüchtigen Alkaloïde, erzeugt durch die Einwirkung von Microben auf gewisse organische Substanzen, spielen zweifellos bei vielen Leiden eine sehr wichtige Rolle. *(Répertoire de Pharmacie. Tome X. pag. 415.)* *C. Kr.*

Ueber die Rolle des Steinkohlenstaubes bei Grubenunglücken machen die Ingenieure Mallard und Le Chatelier folgende Mittheilungen. Die durch Steinkohlenstaub verursachten Unfälle sind sehr selten und von geringer Bedeutung. Die bedeutenderen Unfälle, welche man diesem Staube zugeschrieben hat, haben immer in Gruben stattgefunden, in denen schlagende Wetter vorkommen. Die häufigen Entzündungen von Staub durch frei brennende Lampen lassen sich vermeiden, wenn man sie durch Sicherheitslampen oder einfache Laternen ersetzt. Diese leicht ausführbare Vorsichtsmassregel ist sicher wirksam und sollte in allen Fällen angewandt werden, in denen Staub sich vorfindet, der mit Luft leichtentzündliche Mischungen geben kann. Um der Entzündung des Staubes vorzubeugen, der durch das Abfeuern von Sprengschüssen verursacht wird, ist es gut, besonders bei Bohrlöchern, die auf gleicher Höhe mit dem Boden sich befinden, besondere Vorsichts-

maassregeln zu treffen. Man kann immer den Staub auf eine gewisse Entfernung wegfegen und fortschaffen. Diese Vorsichtsmaassregeln sind besonders wichtig in Gruben, die schlagende Wetter enthalten, wo die Entzündung einer kleinen Staubmenge die Anhäufungen von Grubengas entzünden und in Folge dessen einen grossen Unglücksfall herbeiführen kann. In den Gruben, in denen kein Grubengas vorhanden ist, genügt es vielleicht, wenn die Arbeiter in den Fällen sich ein wenig weiter entfernen, wo man es mit leicht entzündlichem Staube zu thun hat. Man hat keine bekannten Beispiele von Flammen und Staub, die 50 Meter überschritten hätten. Die Seltenheit von Unfällen dieser Art und ihre geringe Bedeutung lassen Anstand nehmen, grössere Vorsichtsmaassregeln anzuempfehlen, die sicher um so weniger Aussicht haben befolgt zu werden, als sie complicirter sein würden. Um der Erschwerung der Unglücksfälle mit schlagenden Wettern, herbeigeführt durch Kohlenstaub, der einzigen wirklich ernsten Gefahr, die er bildet, zuvorzukommen, ist es nöthig, eine Methode des Grubenbaus zu befolgen, die sowenig wie möglich leere Räume zurücklässt und zu gleicher Zeit am wenigsten Staub erzeugt, indem die Körbe der Kohlenkarren, die die Kohlen zu Tage fördern, so nahe als möglich zu den Arbeitsplätzen gebracht werden, um direct beladen zu werden; auch muss das Zufüllen der entstandenen Höhlungen mit taubem Gestein sehr nahe der Abbaustelle folgen.

Als untergeordnete Vorsichtsmaassregel kann man noch suchen, aus der Rollbahn und den Ausfahrschachten den Staub fortzuschaffen; man darf sich indess nicht verhehlen, dass dieses Fortschaffen nur auf einem kleinen Theil der leeren Räume ausführbar ist, die von der Flamme der schlagenden Wetter durchlaufen werden können. In einer Grube, in der das Ausfüllen mit Schutt nicht sorgfältig geschieht, würde diese Vorsichtsmaassregel unnütz sein.

Statt den Staub fortzuschaffen, kann man es auch mit Begiessen versuchen, aber offenbar wäre ein Binden des Staubes, wenn auch noch so vollständig ausgeführt, niemals eben so gut, wie eine gänzliche Unterdrückung desselben. *(Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome VI. pag. 396. Annales des mines, 1882.)* *C. Kr.*

Einige Anwendungen des Baumwollsamenöls in der Pharmacie und seine Entdeckung in Mischungen mit Olivenöl. — Zur Darstellung des Bleipflasters wandte Bradford statt des Olivenöls mit guten Resultaten das billigere Baumwollsamenöl an, wobei sich die bisweilen ausgesprochene Ansicht nicht bestätigte, dass solches Pflaster keine gute Consistenz habe, weich, kleberig und dunkel gefärbt sei. Er arbeitete nach der Vereinigten Staaten-Pharmacopöe, ersetzte jedoch das Olivenöl durch Baumwollsamenöl, setzte statt $^1/_2$ Pint siedenden Wassers $1^1/_2$ Pint zu und erhielt ein eben so gutes Pflaster wie mit Olivenöl. Dieser gelungene Versuch führte zu andern bezüglich einiger Linimente.

Linimentum Ammonii hat mit Baumwollsamenöl eine viel bessere Consistenz als mit Olivenöl. Es ist nicht so dick, fliesst leicht aus der Flasche und bildet mit hinreichend starkem Ammoniak ein vollkommenes Liniment.

Linimentum Calcis lässt sich mit Baumwollsamenöl nicht bereiten. Es verseift nicht leicht, scheidet sich schnell ab, und es ist fast unmöglich, nach dem Abscheiden es wieder gleichmässig zu mischen.

Linimentum Camphorae geräth mit Baumwollsamenöl viel besser, weil dieses den Campher leichter löst, auch hat ein so bereitetes Liniment nicht den sonstigen unangenehmen Geruch.

Linimentum Chloroformii lässt mit Baumwollsamenöl nichts zu wünschen übrig, da es in Chloroform sehr leicht löslich ist.

Linimentum Plumbi subacetatis nimmt mit Baumwollsamenöl bereitet nach einiger Zeit eine röthliche Farbe an, etwa wie frische Myrrhentinctur. Bei reinem Olivenöl ist dies nicht der Fall.

Dies Verhalten benutzte Bradford als eine einfache Methode, um Baumwollsamenöl in Mischung mit Olivenöl zu entdecken. Die Färbung tritt gewöhnlich nach 12 bis 24stündigem Stehen ein. Sie ist leicht in Mischungen wahrzunehmen, die 5 %, auch weniger Baumwollsamenöl enthalten, und scheint, nach zahlreichen Versuchen mit anderen Oelen, diesem Oele, mit Liquor Plumbi subacetatis vereinigt, eigenthümlich zu sein. *(American Journal of Pharmacy. Vol. LIV. 4. Ser. Vol. XII. pag. 481 seq.)* R.

Geum album ist nach Spurgeon (Therapeutic Gazette) als Anti-Emeticum sehr wirksam, hebt Magen-Irritationen jeder Art und auch Kopfschmerz. Ein Theelöffel voll der Tinctur, die im Verhältnisse von 234 g. im halben Liter bereitet ist, bildet die gewöhnliche Dosis, die jedoch verstärkt werden kann. *(Virginia Medical Monthly. — American Journal of Pharmacy. Vol. LIV. 4. Ser. Vol. XII. pag. 472.)* R.

Benzol-Inhalationen gegen Keuchhusten empfiehlt ein Ungenannter im „London Lancet." Statt der in der Nähe von Gasreinigern ausströmenden Luftarten lässt er die Patienten Benzoldämpfe einathmen, die durch das Zimmer mit Hülfe eines Zerstäubungsapparats vertheilt sind. Die Erfolge sollen höchst befriedigend sein, die Krämpfe werden gehindert, der Husten schwächer. *(The Cincinnati Lancet and Clinic. — American Journal of Pharmacy. Vol. LIV. 4. Ser. Vol. XII. pag. 518.)* R.

C. Bücherschau.

Handbuch der Pharmaceutischen Praxis. Für Apotheker, Aerzte, Droguisten und Medicinalbeamte. Bearbeitet von Dr. Hermann Hager. Mit zahlreichen in den Text gedruckten Holzschnitten. Ergänzungsband. Zwölfte (Schluss-) Lieferung. Berlin 1883. Verlag von J. Springer.

Mit der vorliegenden Lieferung ist der Ergänzungsband zum Handbuch vollendet; der letzte Artikel in derselben ist „Zingiber" mit zwei hübschen auf die Verfälschung des gepulverten Ingwer bezüglichen mikroskopischen Abbildungen. Dann folgt noch als Anhang: „Excerptum Pharmacopoeae Germanicae, editionis alterae", welches die gegenüber der ersten Ausgabe eingetretenen Veränderungen in den Vorschriften zur Darstellung von Medicinstoffen und Galenischen Arzneien aufzählt, und zum Schluss ein ausführliches, sehr sorgfältig gearbeitetes Register zum Ergänzungsbande.

Es erscheint unnöthig, noch etwas zur Empfehlung des Werkes zu sagen; wie das Handbuch selbst, wird auch der Ergänzungsband bereits in den Händen von Tausenden von Apothekern sein und seines Amtes als zuverlässigster Freund und Rathgeber in allen Fragen der pharmaceutischen Praxis getreulich warten.

Dresden. *G. Hofmann.*

Commentar zur zweiten Auflage der Pharmacopoea Germanica. Nebst Uebersetzung des Textes u. s. w. Von O. Schlickum, Apotheker. 2. Lieferung. Leipzig 1883. Ernst Günther's Verlag.

Der ersten Lieferung des recht empfehlenswerthen und im Januarheft des Archivs besprochenen Werkes ist rasch die zweite Lieferung gefolgt. Dieselbe reicht bis Hydrargyrum jodatum und ist mit Holzschnitten reichlich ausgestattet, wozu die Artikel Flores, Folia und Herbae Gelegenheit geben. Die Abbildungen selbst sind leider zum grössten Theile höchst dürftig ausgefallen.

Dresden. *G. Hofmann.*

Vergleichende Uebersicht zwischen der ersten und zweiten Ausgabe der Pharmacopoea Germanica von Dr. B. Hirsch. Berlin 1883. R. v. Decker's Verlag.

Nichts ist im Stande, zu einer so genauen Kenntniss und Beherrschung eines Stoffes zu führen, als seine genaue unter feststehenden Gesichtspunkten

durchgeführte Vergleichung mit Aehnlichem. Datiren doch die bedeutendsten Fortschritte der Anatomie, der Sprachenkunde von dem Augenblicke, wo sich ihnen die vergleichende Anatomie, die vergleichende Sprachwissenschaft zugesellt hat.

Diesen Weg zum Verständniss und zur gründlichen Kenntniss auch der Pharmacopöen benutzt zu haben, ist das Verdienst Hirsch's, welcher die erste derartige Zusammenstellung zunächst für seinen Privatgebrauch damals schuf, als die Pharmacopoea Borussica VI der fünften Auflage nachfolgte. Inzwischen ist nicht nur jene, sondern noch manche andere tüchtige Arbeit des genannten Autors im Druck erschienen und dem heute vorliegenden Werke kommt schon die feste Zuversicht entgegen, in ihm eine schätzenswerthe und werthvolle Bereicherung unserer neuesten Pharmacopoelitteratur zu empfangen. Diese Erwartung wird nicht getäuscht, denn diese sich bescheiden so nennende vergleichende Uebersicht ist in Wirklichkeit viel mehr, nämlich ein kritischer Commentar zur neuen Pharmacopoe mit besonderer Hervorhebung alles Dessen, was eine Aenderung erfahren hat.

Schon der erste Blick in das Buch zeigt nicht nur das Bestreben, sondern die Meisterschaft des Verfassers, den behandelten Gegenstand auch äusserlich, typographisch in einer Gestalt vorzuführen, welche das Studium, wie die häufige practische Benutzung gleich sehr erleichtert.

Die einzelnen Kapitel sind nämlich nicht etwa in einen übersetzt wiedergebenden, weiterhin beschreibenden, erklärenden und kritischen Abschnitt getheilt, sondern durchweg als fortlaufendes Ganzes behandelt, dabei aber die Angaben und Forderungen der Pharmacopoe in Cursivschrift, die eigenen Beiträge des Verfassers in Antiqua gedruckt und die wichtigsten Punkte darin noch besonders durch Fettschrift hervorgehoben. Hierdurch liest sich das Ganze sehr leicht und bequem und alles Wesentliche springt sofort in die Augen.

Damit dieses bezüglich der galenischen Präparate noch in besonderem Grade der Fall sei, so sind hier im Falle der Nichtübereinstimmung stets die Vorschriften der alten und neuen Pharmacopoe unmittelbar nebeneinander gedruckt. Grösseren Gruppen derselben gehen allgemeine und bei aller Präcision und Knappheit im Ausdruck erschöpfende Besprechungen voraus, so bei den Tincturen, Extracten, Syrupen. Nicht nur bei den Extracten, sondern auch bei den meisten Chemicalien, deren Darstellung für das pharmaceutische Laboratorium heute überhaupt noch in Betracht kommt und dann näher erläutert wird, finden sich Notizen über die Ausbeute. Die Charakteristik der Droguen und Vegetabilien hat überall, wo es wünschenswerth erschien, Zusätze und Erweiterungen erfahren, und nicht nur hat auf allen Gebieten, besonders auch auf dem der Prüfungen das Warum eine gründliche Beantwortung erhalten, sondern auch dem Bedauern, dass manches in der neuen Pharmacopoe so und nicht anders ausgefallen ist, wird unverhohlen Ausdruck verliehen, von der Wahl der ungeeigneten lateinischen Sprache bis zur Verbannung des von der Grossindustrie in vortrefflicher Qualität gelieferten Vaselins zu Gunsten einer misslungenen Nachahmung. Dem Titel der chemischen Verbindungen sind die Formeln in alter und neuer Schreibweise nebst ganzen und aufgelösten Aequivalentzahlen beigedruckt, den Abschnitten über Reagentien und volumetrische Lösungen allgemeine Erläuterungen und Bemerkungen vorausgeschickt. Auch auf die Maximaldosentabelle erstreckt sich die Vergleichung, da auch hier die Angaben beider Pharmacopoeausgaben neben einander gestellt sind. Tabellen der Venena, Separanda, der vor Lichtzutritt zu schützenden Mittel, derjenigen, welche nicht über ein Jahr lang aufbewahrt, nicht vorräthig gehalten werden sollen, sowie eine Zusammenstellung der neu aufgenommenen Mittel schliessen sich an, worauf sich ein Verzeichniss solcher anreiht, welche erheblichere, für den Geschäftsbetrieb bedeutsamere Veränderungen erfahren haben.

Es folgen nun Tabellen über die specifischen Gewichte bei verschiedenen Temperaturen, über Löslichkeitsverhältnisse, sowie zwei für bestimmte Zwecke des Aufsuchens besonders geeignete Zusammenstellungen der Synonyme, hierauf die preussische Series. Die Formeln und Werthe der für die Benutzung der Pharmacopoe wichtigen Chemicalien in tabellarischer Form angeordnet und in beiden Schreibweisen wiedergegeben nebst Angabe der procentischen Zusammensetzung nehmen die letzten 40 von den 500 Seiten des, wie aus vorstehenden Notizen zur Genüge hervorgehen dürfte, reichhaltigen und vielseitig anregenden Buches ein, dessen Verfasser es so gut versteht, sich auch heute noch der Pharmacie nützlich zu machen.

Heidelberg, im Februar 1883. Dr. *Vulpius.*

Ausführliches Lehrbuch der pharmaceutischen Chemie. Bearbeitet von Dr. Ernst Schmidt, Professor der Chemie und Pharmacie an der Universität Halle. Zweiter Band. Organische Chemie. Dritte Abtheilung. Braunschweig. Druck und Verlag von Friedr. Vieweg und Sohn 1882.

Mit der vorliegenden Lieferung — der dritten Abtheilung des zweiten Bandes — hat das vorzügliche Schmidt'sche Lehrbuch der pharm. Chemie, welches wir schon mehrmals ausführlicher besprochen haben, seinen Abschluss gefunden. Die dritte Abtheilung umfasst die ätherischen Oele, die Campherarten, die Harze und harzhaltigen Pflanzensäfte, die Gerbstoffe, Flechtensäuren, Pyridin- und Chinolinbasen. Dann geht der Verfasser zu demjenigen Theile der organischen Chemie über, welcher für den Pharmaceuten vielleicht der wichtigste und interessanteste ist, zu den Pflanzenbasen oder Alkaloïden, denen ca. anderthalbhundert Seiten gewidmet sind, wobei der Nachweis der Alkaloïde in toxikologischen Fällen gebührend berücksichtigt ist.

Es folgen die Bitterstoffe, die Glykoside, die Pflanzen- und Thierfarbstoffe, sodann das interessante Kapitel der Eiweissstoffe, welches unter anderen durch den Nachweis von Blut im Harn, die Erkennung der Blutflecken und durch eine abgekürzte Milchanalyse mit verschiedenen Tabellen sich auszeichnet. Die Leimarten, Gallenbestandtheile und Humussubstanzen bilden den Schluss des Werkes, welches den Erwartungen, welche an sein Erscheinen geknüpft wurden, völlig entsprochen hat.

Geseke. Dr. *Carl Jehn.*

Lehrbuch der pharmaceutischen Chemie. Von Dr. Hugo Schwanert, Professor der Chemie an der Universität Greifswald. In drei Bänden. Verlag von C. A. Schwetschke und Sohn in Braunschweig. 1883.

Wir hatten schon früher bei der Besprechung des ersten Bandes (Archiv 216. 76) des vorliegenden Werkes, von dem jetzt der zweite Band die Presse verlassen hat, Gelegenheit darauf hinzuweisen, dass unter der nicht unbedeutenden Fachlitteratur, welche in den letzten Jahren erschienen ist, Schwanert's Lehrbuch wahrlich nicht die letzte Stelle einnimmt. Dieses günstige Urtheil bleibt auch nach der Durchsicht des zweiten Bandes bestehen. Letz-

terer behandelt die electropositiven Elemente, die Metalle, soweit sie für die Pharmacie von Wichtigkeit sind.

Schwanert theilt sämmtliche Metalle in die bekannten 4 Gruppen: Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, Erdmetalle, Metalle; letztere ferner in die Magnesiumgruppe, Bleigruppe, Silbergruppe, Wismuthgruppe, Zinngruppe, Eisengruppe, Chromgruppe und Goldgruppe und giebt bei jeder Gruppe kurz und exact die gemeinsamen Eigenschaften der Gruppenglieder an. Als pharmaceutisch wichtig finden eingehende Behandlung Kalium, Natrium, Lithium, Ammonium, Barium, Strontium, Calcium, Aluminium, Magnesium, Zink, Cadmium, Blei, Thallium, Silber, Quecksilber, Kupfer, Wismuth, Zinn, Eisen, Mangan, Chrom, Gold und Platin.

Bei jedem Metalle wird zunächst das natürliche Vorkommen desselben besprochen, seine Gewinnung klargelegt und seine Geschichte ausführlich behandelt. Dann werden die einzelnen Verbindungen und chemisch-pharmaceutischen Präparate abgehandelt, die zweckentsprechendsten Darstellungsmethoden werden angegeben und es wird den Prüfungen auf Reinheit, sowie überhaupt dem analytischen Theile, eventuell auch nach der forensisch-chemischen Richtung die grösste Sorgfalt geschenkt. Bei der Auswahl der analytischen Methoden ist, soweit wir uns durch Stichproben überzeugt haben, stets darauf gesehen, solche zu geben, die sichere Resultate bei — wenn möglich — relativ nicht schwieriger Ausführbarkeit darbieten.

Bei den vom Verfasser gleichfalls herangezogenen galenischen Präparaten hat er sich noch an die erste Auflage der Pharmacopoe angelehnt, was sehr gut hätte vermieden werden können, da doch spätestens bei der Correctur des Werkes die neue Pharmacopoe in seinem Besitze sein konnte.

Geseke. Dr. *Carl Jehn.*

Beiträge zur gerichtlichen Chemie von G. Dragendorff. St. Petersburg bei E. Wienecke. 1882.

Der berühmte Verfasser fasst hier in einem Bändchen seine in der Pharmaceutischen Zeitschrift für Russland bereits veröffentlichten Untersuchungen zusammen, über Fäulniss und Leichenalkaloïde, über die Alkaloïde der Quebracho- und Pereirarinde, sowie das Gelsemin in ihren Beziehungen zu den Strychnosalkaloïden, über Solaninvergiftung und über Vergiftung mit Anemonol, Anemonin, Cardol und deren Beziehungen zur Cantharidinvergiftung. Da die einzelnen Arbeiten seiner Zeit bereits im Monatsberichte des Archivs berücksichtigt sind, so genüge für die Interessenten der Hinweis auf vorliegende Sammlung der Untersuchungen.

Geseke. Dr. *Carl Jehn.*

Leitfaden für die qualitative chemische Analyse anorganischer Körper von Dr. G. Städeler, weil. Professor der Chemie an der Universität und am eidgenössischen Polytechnicum in Zürich. Achte Auflage neu durchgesehen und ergänzt von Dr. Hermann Kolbe, Professor der Chemie an der Universität Leipzig. Zürich, Verlag von Orell, Füssli & Co. 1882.

Wenn ein chemisches Werk die achte Auflage erlebt, so ist schon dadurch bewiesen, dass es seinen Platz glänzend ausgefüllt hat. Dies gilt im vollen Maasse von dem kurzen Kolbe-Städeler'schen Leitfaden, der in durch-

aus übersichtlicher und practischer Weise in die qual. Analyse anorganischer Körper einführt. Verfasser behandelt zunächst die Vorprüfung und zwar:

1) Prüfung im Glasrohr, 2) Löthrohrprobe; dann werden 3 verschiedene Methoden der Auflösung resp. Aufschliessung besprochen für 1) Schwere Metalle und deren Schwefelverbindungen, 2) Oxyde, Salze und alkalische Schwefelmetalle und 3) Silikate. Die Untersuchung der Lösungen wird dann getrennt in die Untersuchung auf Basen und auf Säuren; die ersteren werden in 6 Gruppen getheilt nach ihrem Verhalten gegen 1) Salzsäure, 2) Schwefelwasserstoff, 3) Ammoniak mit Salmiak, 4) Schwefelammonium und 5) kohlensaures Ammon, während als 6. Gruppe diejenigen Basen übrigbleiben (Mg, K, Na, NH^3), die nach der Behandlung der Lösungen mit obigen Reagentien noch darin enthalten sein können.

Die Trennung der einzelnen Gruppenglieder ist sehr klar und exact ausgeführt, so dass jeder sich zurechtfinden muss. Dasselbe gilt von der Untersuchung auf die Säuren.

Nicht unerwähnt möge die äusserst gediegene Ausstattung des Werkchens bleiben, dessen schweres, festes Papier der nicht immer subtilen Behandlung in den Laboratorien zu trotzen vermag.

Geseke. Dr. *Carl Jehn.*

Die chemische Kraftquelle im lebenden Protoplasma. Theoretisch begründet und experimentell nachgewiesen von Oscar Loew und Thomas Bokorny in München. In Commission bei Jos. Ant. Finsterlin. München 1882.

Obiges Werk ist zugleich die zweite Auflage von „Die chemische Ursache des Lebens", und wurde diese Titeländerung gewählt, um den Inhalt des Buches schärfer zu präcisiren, bezüglich dessen wir einfach verweisen wollen auf die sehr eingehende Besprechung,[1] welche der ersten Auflage zu Theil wurde und die auch jetzt zur Orientirung völlig ausreicht.

Die Verfasser halten ausdrücklich daran fest, dass nur der organisirte, wässerige Eiweissstoff unter dem Ausdruck Protoplasma zu verstehen ist und dass alle anderen darin vorkommenden Stoffe lediglich als Beimengungen von grösserer oder geringerer Bedeutung betrachtet werden müssen.

Geseke. Dr. *Carl Jehn.*

1) Archiv 1882. 220, 159.

Halle a. S., Buchdruckerei des Waisenhauses.

C. Bücherschau.

Von dieser Zeitschrift erscheint monatlich ein Heft von 5 Bogen. Zwölf Hefte bilden einen Band. Ladenpreis für den Jahrgang 18 Reichsmark.

Empfangsanzeige.

Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft 3.
Repertor. für analytische Chemie 4, 5.
Chemikerzeitung 15—20.
Pharmaceut. Centralanzeiger 8—10.
- Centralhalle 8—10.
Industrieblätter von Jacobsen 8, 9. Reg. 10.
Apothekerzeitung 7—9.
Zeitschrift für physiolog. Chemie 3.
Pharmaceut. Zeitschrift für Russland 6—8.
Schweizer. Wochenschrift für Pharmacie 1—9.
Journal de Pharmacie et de Chimie 3.
Bulletin de la société chimique 4, 5.
Repert. de Pharmacie par Lebaigue 3.
Journ. de Pharmacie d'Anvers 2.
The pharmaceut. Journ. and Transact. 2.
- Chimist and Druggist 2.
American Journ. of Pharmacie 2.
New Remedies of Materia medica 2.
L'Orosi 2.
Annali di Chimica applicata 2.
Medicus, Harnanalyse.
Hirsch, B., Pharmacopoea Germanica.
Schlickum, O., Commentar. L. III.
Nieuw Tijdschrift voor de Pharmacie 3.
Hager, Commentar d. Pharm. Germ. L. 3.
Journ. des sciences Medicales 5.
Pharmaceut. Post 11.
Zeitschr. des landw. Ver. d. Prov. Sachsen 2.
New Idea 2.
Pharmaceut. Rundschau. New-York 3.

Jena, den 17. März 1883. *E. R.*

Halle a. S., Buchdruckerei des Waisenhauses.

ARCHIV
DER
PHARMACIE.

Zeitschrift
des
Deutschen Apotheker-Vereins.
10. Jahrgang.

Bd. 221, Hft. 4.
(Dritte Reihe. Bd. 21. Hft. 4.)

Herausgegeben vom Vereins-Vorstande unter Redaction

von

E. Reichardt.

April.
Mit Beiblatt No. 3 u. 4,
enthaltend die Bekanntmachungen des Vorstandes und amtliche Verordnungen.

Im Selbstverlage des Vereins.

In Commission der Buchhandlung des Waisenhauses in Halle a/S.

1883.

Redaction geschlossen am 19. April. Ausgegeben am 28. April 1883.

Nachricht.

Es wird gebeten, alle Beiträge für das Archiv an den Redacteur desselben, Hrn. Professor Dr. E. Reichardt in Jena, alle die Verwaltung des Archivs und die Mitgliederliste betreffenden Nachrichten an die „Archiv-Verwaltung“ z. Z. Hrn. Med. Ass. Pusch in Dessau einzusenden.

Inhalt.

A. Originalmittheilungen.

B. Monatsbericht.

ARCHIV DER PHARMACIE.

21. Band, 4. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Mittheilungen aus dem pharmaceutischen Institute und Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen.

Von A. Hilger.

I. Ueber Minjak-Lagam.

Von Georg Haussner.

Wenn wir die Balsame der Gattung Dipterocarpus, die aus den Tropen zu uns gelangen und in der Medicin vielfach Anwendung finden, in ihrem physikalischen Verhalten mit einander vergleichen, so scheinen dieselben übereinstimmend zu sein, mit Ausnahme ganz geringer Farbenunterschiede, die jedoch meistens durch das längere oder kürzere Stehen an der Luft bedingt sind, oder von mechanischen Verunreinigungen herrühren.

Ebenso ändert sich auch mit der Zeit der Zustand in Beziehung auf die Consistenz: Alter Balsam ist dick und zähflüssig, frisch gewonnen dagegen fliesst derselbe leicht und klar aus den Gefässen.

Wird jedoch auf die chemische Zusammensetzung der bis jetzt bekannt gewordenen Vertreter dieser Balsame Rücksicht genommen, so zeigen sich Verschiedenheiten.

Von der Gattung Dipterocarpus ist bis jetzt nur ein Balsam näher bekannt, es ist dies der sogenannte Gurgun- oder Gurjun-Balsam.

Der Gurjunbalsam wird zuerst (1811) von Franklin als eines der Erzeugnisse von Ava erwähnt. Ebenso finden sich kurze Notizen über ihn aus dem Jahre 1813 von Ainslie.[1] Sein botanischer

1) Catalogue des produits des coloniees françaises; Exposition Universelle 1878.

Ursprung wurde zuerst bekannt gemacht durch Roxburgh, der auch die Methode beschrieb, nach welcher derselbe zu gewinnen ist. Ueber die medicinischen Eigenschaften des Gurjun-Balsams ertheilte O'Shaugnessy Aufschluss, der dieselben als vollständig analog denen des Copaivabalsam erkannte und dessen Beobachtungen durch viele Practiker bestätigt wurden.

C. Werner[1] hat die dem Copaivabalsam verwandte, balsamartige Flüssigkeit untersucht, welche in England „Woodöl", in Indien und China „Gurjun-Balsam" genannt wird. Das Woodöl kommt von Calcutta aus in den Handel, woselbst es aus verschiedenen Dipterocarpus-Arten, hauptsächlich aber aus Dipterocarpus laevis gewonnen wird.

Werner's Balsam besass eine rothbraune Farbe mit grünem Reflex: er war schwerer wie Wasser und darin unlöslich, löste sich jedoch mit Leichtigkeit in Benzol, Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff.

Die Lösungen zeigten dieselben Fluorescenzerscheinungen wie der Balsam selbst und hinterliessen beim Verdampfen einen spröden, häutigen Rückstand. Durch Destillation mit Wasser erhielt Werner etwa 15 % eines ätherischen Oeles von der Zusammensetzung $C^{20}H^{32}$, welches mit dem ätherischen Oel des Copaivabalsam isomer ist. Das spec. Gew. derselben war 0,9044 bei 15° C., sein Siedepunkt lag bei 255° und das Drehungsvermögen betrug —10° des Mitscherlich'schen Apparates. Das vom ätherischen Oel befreite Harz gab an heisse Kalilauge eine, auch in Ammoniak lösliche, der Sylvinsäure analog sich verhaltende Harzsäure ab, die Gurjunsäure genannt wird.

Die Säure krystallisirt aus Alkohol in farblosen, durchsichtigen. krümlichen Massen, deren Schmelzpunkt bei 220° liegt, erstarrt bei 180° krystallinisch und destillirt bei 260° unter Verlust ihres Krystallisationsvermögens. Die Salze, die durch Fällen mit Metallsalzen entstanden, waren denen der Sylvinsäure sehr ähnlich. Das Baryum-, Calcium- und Silbersalz war amorph, nur das Kaliumsalz krystallisirte aus Alkohol in Blättchen und war sehr hygroskopisch. Die Analyse der Säure, sowie die des Silber-, Baryum-, Calcium- und Kaliumsalzes führten zu der Formel: $C^{22}H^{34}O^{4}$. Man erhält sonach

1) Chem. Centralbl. 1863, 202.

die Formel der Säure, wenn man zu der des ätherischen Oeles Oxalsäure addirt.

Flückiger[1] untersuchte ein indifferentes krystallinisches Harz, das er aus dem vom ätherischen Oel befreiten Gurjun-Balsam erhielt. Es gelang ihm, gute farblose und durchsichtige Krystalle durch Krystallisiren aus warmem Ligroin bei Winterkälte zu erhalten; und zwar waren die Krystalle blos in Folge der Abkühlung der Lösung in Ligroin zu bekommen. Beim Verdunsten des Ligroins oder aus anderen Lösungsmitteln schied sich das Harz nicht in krystallinischer Form ab. Dieses von Flückiger rein dargestellte Gurjunharz schmolz bei 126°, während Werner's Gurjunsäure erst bei 220° schmilzt. Die beim Erkalten nach dem Schmelzen amorphe Masse krystallisirte wieder bei der Berührung mit Alkohol, worin das Harz nicht leichter löslich war, als in Ligroin. Aus offener Platinschale konnten kleinere Mengen ohne Verkohlung unter Entwicklung eines Harzgeruches verflüchtigt werden.

Während Werner's Gurjunsäure schwach, aber bestimmt sauer reagirte, war dies bei Flückiger's Gurjunharz durchaus nicht der Fall; es war vollkommen indifferent und liess sich in keiner Weise mit Basen verbinden. Seine gesättigte Ligroinlösung bewirkte keine Ablenkung der Polarisationsebene. In concentrirter Schwefelsäure löste es sich mit rothgelber Farbe und war durch Wasser wieder daraus fällbar; bei der trockenen Destillation des krystallisirten Harzes ging ein saures, nicht unangenehm riechendes Oel über, das auf Zusatz von Eisenchlorid nicht verändert wurde. Von schmelzendem Kali wurde Flückiger's Gurjunharz nicht im Mindesten angegriffen, auch lieferte es weder eine Acetylverbindung noch ein Nitroderivat in krystallinischer Form.

Flückiger giebt seinem Harz, das vor der Verbrennung durch wiederholte Krystallisation rein dargestellt und bei 100° getrocknet wurde, die Formel $C^{28}H^{46}O^2$.

Wie aus den Resultaten, zu denen Werner und Flückiger bei der Untersuchung des Gurjun-Balsams gelangten, ersichtlich, hat es den Anschein, als ob alle Balsame dieser Gattung mehr oder minder von einander verschieden seien. Es scheint, dass dieselben je nach der Species, je nach dem Alter der Bäume, welche sie liefern, oder vielleicht auch aus andern Ursachen nicht immer die nämlichen Bestandtheile

1) Archiv d. Pharm. 1878, 59.

enthalten, sondern dass sie jedenfalls Gemische in sehr veränderlichen Gewichtsverhältnissen von ätherischem Oel, krystallisirbaren und amorphen Harzsäuren und theilweise auch indifferenten Harzen sind.

Nach dieser allgemeinen Uebersicht über die bis jetzt vorliegende chemische Kenntniss der Balsame von Dipterocarpus theile ich in Nachstehendem die Resultate der chemischen Untersuchung eines Balsames mit, der unter dem Namen Minjak-Lagam-Balsam vorlag.

Herr Dr. de Vrij, dessen Güte ich das Untersuchungsmaterial verdanke, theilte Nachstehendes über diesen Balsam mit:

„Lagamöl oder -Balsam wurde im Jahre 1854 von einem Handlungshause in Rotterdam aus Padang in Sumatra eingeführt und mir zur Untersuchung übergeben. Der Balsam hat grosse Aehnlichkeit mit Copaivabalsam. Mit Wasser destillirt, liefert er eine beträchtliche Menge linksdrehendes ätherisches Oel. Dieses Oel ist fast farblos und kocht bei 245° bis 252° C. Dieser Kochpunkt bleibt ziemlich constant und erhöht sich erst am Ende der Destillation bis 290°.

Das durch Destillation des Balsams mit Wasser soviel wie möglich vom ätherischen Oel befreite Harz ist rechtsdrehend und liefert durch Behandeln mit Salpetersäure eine unkrystallisirbare, stark bitter schmeckende, harzähnliche Substanz. Die Stammpflanze dieses Balsams ist mir unbekannt. Es scheint aber, dass unter dem Namen von Minjak-Lagam verschiedene Producte vorkommen, denn die Beschreibung von P. J. Maier, 4. März 1852 [1] stimmt nicht mit den Eigenschaften des von mir untersuchten Balsams."

So weit Herr Dr. de Vrij.

Der Balsam, der mir vorlag, war von bernsteingelber Farbe, etwas dickflüssig und hatte äusserlich viel Aehnlichkeit mit dem Copaivabalsam. Er besass wie dieser einen eigenthümlichen gewürzhaften Geruch und einen bitterlich scharfen, lange auf der Zunge haftenden Geschmack. In Alkohol, Aether und Benzol war er leicht löslich; auch mit Chloroform und Schwefelkohlenstoff gab er vollkommen klare Lösungen.

Wie in der Regel bei den Balsamen, so liessen sich auch an ihm Fluorescenzerscheinungen beobachten: bei reflectirtem Lichte schien er schmutzig grün gefärbt zu sein, bei auffallendem Lichte dagegen war er vollkommen durchsichtig und von gelblicher Farbe.

---

1) Naturkundig tydschrift van Ned. Indie. Deel III. 1852. bladz 487.

Wie der Balsam selbst, so besassen auch seine Lösungen in den verschiedensten Lösungsmitteln stärkere oder geringere Fluorescenz. Concentrirte Schwefelsäure wirkte rasch auf den Balsam ein, mischte sich damit unter Entwicklung von schwefliger Säure und färbte sich braun bis purpurroth und schliesslich schwarz.

Bei der Untersuchung dieses Balsams musste es die erste Arbeit sein, das ätherische Oel vollständig abzuscheiden.

Zu diesem Zwecke wurde der Balsam der Destillation mit Wasserdämpfen wiederholt unterworfen bis nur noch geringe Spuren ätherischen Oels übergingen und das im Destillationskolben enthaltene Harz nach dem Erkalten vollständig erstarrte.

Zur Probe behandelte ich auch eine kleine Menge Balsam nach dem Verfahren von Strauss,[1] welches dieser zur Gewinnung des ätherischen Oels aus Copaivabalsam anwandte.

Strauss erhitzte zu diesem Zwecke den Balsam mit verdünnter Kalilauge bis zum Kochen, wodurch sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit das ätherische Oel abschied, welches er durch einen Heber von der unterstehenden, alkalischen Lösung der Harze trennte. Ich gelangte jedoch zur Ueberzeugung, dass diese Art der Abscheidung des ätherischen Oels der Trennung durch Destillation mit Wasserdämpfen nicht vorzuziehen sei, da man auf diese Weise, nämlich bei der Destillation mit Wasserdämpfen gegenüber der Methode des Auskochens mit Kalilauge, vollständig sicher ist, alles ätherische Oel abgeschieden zu haben. Und dass dies vollständig geschehe, muss im Interesse des Arbeitenden liegen, da ein Gehalt an ätherischem Oel bei der Untersuchung des Harzes störend wirken und als Fehlerquelle dienen könnte. Auch ist das Arbeiten mit Wasserdämpfen ein viel reinlicheres und nicht zeitraubenderes, als das Arbeiten nach dem Strauss'schen Verfahren.

Aetherisches Oel.

So unterzog ich denn den ganzen Vorrath an Minjak-Lagam-Balsam, der mir zur Verfügung stand, der Destillation mit Wasserdämpfen. Es destillirte mit dem Wasser eine emulsionsartige Flüssigkeit über, die ich mit dem Scheidetrichter vom Wasser trennte und längere Zeit stehen liess. Das ätherische Oel schied sich bald als klare Schicht über dem Wasser ab und konnte vermittelst eines

1) Ann. der Chemie u. Pharm. LXXII, 150.

Hebers davon getrennt werden. Den emulsionsartigen Rückstand unterwarf ich wiederum der Destillation und erhielt so noch eine neue Menge Oels. Die Ausbeute betrug ca. $^1/_3$ des angewendeten Balsams. Das Oel ist von gelber Farbe und noch stark wasserhaltig. Um es möglichst davon zu befreien, bewahrte ich es längere Zeit über Chlorcalcium auf und unterwarf es darauf der Destillation; und zwar nahm ich diese zur Vermeidung von Oxydation im Kohlensäurestrom vor. Zu diesem Zwecke benutzte ich einen Kolben, dessen Stopfen doppelt durchbohrt war. Die eine Durchbohrung diente zur Aufnahme des Thermometers, durch die andere ragte eine Glasröhre bis nahe zum Niveau des Oels herab. Die Glasröhre war mit einem Kohlensäureentwicklungs-Apparat verbunden, vermittelst dessen ich bei der Destillation einen starken Strom von Kohlensäure in den Kolben leitete. Auf diese Weise gelang es mir, alles ätherische Oel bei einer Temperatur von 249—251° überzudestilliren, während die Temperatur ohne Anwendung von Kohlensäure bis 265° stieg, viel ätherisches Oel durch Zersetzung verloren ging und das Destillat viel weniger klar war. Das so durch wiederholte Destillation im Kohlensäurestrom gewonnene und durch öfteres Schütteln mit Chlorcalcium entwässerte Oel war vollständig klar und farblos und hatte einen nicht unangenehmen aromatischen Geruch und brennenden Geschmack. Doch war es nicht zu vermeiden, dass es bei längerem Stehen durch Oxydation mehr und mehr eine gelbe Farbe annahm. Diese Oxydation suchte ich jedoch möglichst dadurch zu hemmen, dass ich das Oel nur in vollständig gefüllten und gut verschlossenen Gefässen aufbewahrte. Uebrigens unterwarf ich die Menge des Oels, die ich zu meinen Untersuchungen benutzte, immer vorher erst der Destillation im Kohlensäurestrom und konnte so sicher sein, nur ganz reines und unoxydirtes Oel zu verwenden. Das spec. Gew. dieses Oels betrug 0,923 bei 15° C. (Die spec. Gew. des ätherischen Oeles von Gurjun-Balsam sind 0,944 nach Werner, 0,931 nach O'Shaughnessy, 0,928 nach de Vrij, 0,947 nach Flückiger.)

Das ätherische Oel lenkt die Polarisationsebene nach links ab und zwar um 9,9°. (Diese Bestimmung geschah mittelst eines grossen Polaristrobometers von Wild aus der Werkstätte von Pfister in Zürich.)

Die Elementaranalyse des, wie vorhin erwähnt, immer kurz vor der Operation frisch destillirten ätherischen Oels ergab folgende Resultate:

	Substanz	CO^2	H^2O
I.	0,1765	0,5613	0,189
II.	0,339	1,0755	0,3566.

In Procenten:

	C	H
I.	86,71	11,81
II.	86,51	11,68.

Die Zahlen zeigten mir, dass das ätherische Oel nicht vollständig wasserfrei war. Ich fand, dass dasselbe noch 2 % Wasser gebunden hielt, und zwar so fest, dass es mir durchaus nicht gelang, dasselbe vollkommen wasserfrei herzustellen.

Auf wasserfreies ätherisches Oel berechnet, ergaben sich aus den Verbrennungen folgende Zahlen:

	C	H
I.	88,4	12,1
II.	88,2	11,9.

Berechnet C^5H^8

C	88,2
H	11,8
	100,0.

Ganz ähnliche Resultate erhielt Strauss[1] bei der Untersuchung des ätherischen Oels eines Copaivabalsams; auch ihm war es nicht gelungen, das Oel wasserfrei zu erhalten, es enthielt ebenfalls 2 % davon. Die Resultate seiner Verbrennungen sind in Procenten:

	C	H
I.	86,2	12,0
II.	86,1	12,2
III.	86,3	12,8.

Auf wasserfreies ätherisches Oel berechnet ergiebt sich:

	C	H
I.	87,9	12,0
II.	87,7	12,2
III.	88,1	11,8.

Behufs Aufstellung der Molecularformel des ätherischen Oels bestimmte ich die Dampfdichte desselben.

Anfangs führte ich dieselbe nach der Methode von Hofmann mit Anwendung von Diphenylamindampf aus, welche Versuche jedoch

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXII, 152.

nicht zur Befriedigung ausfielen, da die Vergasung des hochsiedenden Oeles nicht rasch vor sich geht, veranlasst durch die rach erfolgende Abkühlung des Dampfes im Umhüllungsrohre des Apparates, abgesehen von anderer Unannehmlichkeit, die die Anwendung des Diphenylamins mit sich bringt.

Ich führte daher die Dampfdichte-Bestimmung nach Viktor Meyer's Methode im Diphenylamindampf aus.

Die Dampfdichte-Bestimmung ergab:

Angewandte Substanz	=	0,0538 g.
Barometerstand	=	735,5 mm.
Temperatur	=	19,5° C.
Höhe der Quecksilbersäule	=	66,5 mm.
Vergasungstemperatur	=	290° C.
Gewicht der ausgeflossenen Menge Quecksilbers	=	235,8 g.
Tension des Quecksilberdampfes	=	198,7 mm.

Ist nun:

G = Gewicht der Substanz.
B = Barometerstand.
H = Höhe der Quecksilbersäule.
t' = Temperatur des Dampfes.
t = Temperatur der Luft.
p = Gewicht des ausgeflossenen Quecksilbers.
δ = Tension des Quecksilberdampfes

so ergiebt sich:

$$D = \frac{760\,(1 + 0{,}00366\,.\,t')\,G}{0{,}001293\,.\,\frac{p}{13{,}59}\,.\left(\frac{B}{1 + 0{,}00018\,.\,t'} - \frac{H}{1 + 0{,}00018\,.\,t} - \delta\right)}$$

$$D = \frac{760\,(1 + 0{,}00366\,.\,290)\,0{,}0538}{0{,}001293\,.\,\frac{235{,}8}{13{,}59}\,.\left(\frac{735{,}5}{1 + 0{,}00018\,.\,290} - \frac{66{,}5}{1 + 0{,}00018\,.\,19{,}5} - 198{,}7\right)}$$

$$= \frac{84{,}2865}{0{,}0224348\,(699{,}011 - 66{,}33 - 198{,}7)}$$

$$= \frac{84{,}2865}{9{,}7363}$$

$D = 8{,}7.$

Das spec. Gew. des Dampfes berechnet sich aus obigen Daten zu 8,7. Die für die Formel $C^{10}H^{16}$ berechnete Dampfdichte beträgt 4,7, für $C^{20}H^{32}$ das Doppelte also 9,4. Wir haben daher allen Grund anzunehmen, dass die Molecularformel des ätherischen Oels, dessen gefundene Dampfdichte ziemlich nahe bei der berechneten liegt, zu $C^{20}H^{32}$ anzunehmen ist.

Das ätherische Oel des Minjak-Lagam-Balsams hat somit die gleiche Zusammensetzung wie das des Gurjun- und Copaivabalsams.

Flückiger[1] theilt mit, dass weitaus der grösste Theil des ätherischen Oeles vom Gurjunbalsam bei 255—256° übergehe, ferner nach von Dr. Kohlrausch ausgeführten Dampfdichtbestimmungen dieses Oeles die Dampfdichte zu 6,86 und 7,11 gefunden wurde.

Einwirkung von Salzsäure auf das ätherische Oel.

Nachdem ich nunmehr die Zusammensetzung des Oels erkannt hatte, unterwarf ich es der Einwirkung von trockenem Salzsäuregas; und zwar ging ich dabei folgendermaassen zu Werke:

Ich brachte ca. 10 g. des Oels zu gleichen Theilen in zwei ziemlich grosse U-förmig gebogene Glasröhren und verband beide durch durchbohrte und mit gebogenen Glasröhren versehene Stopfen miteinander und mit einem Gasentwicklungskolben nebst Trockenapparat. Die Verbindung der beiden Röhren war derart hergestellt, dass das aus dem ersten Rohre entweichende Salzsäuregas, nachdem es die erste Portion des ätherischen Oels durchdrungen hatte, auch durch das zweite Rohr und somit auch durch den andern Theil des Oels streichen musste. Beide U-förmig gebogene Röhren standen bei der Operation zur Hälfte in einer Kältemischung. Nach längerem Einleiten von Salzsäuregas nahm das Oel eine immer dunklere Farbe an, bis es schliesslich ganz dunkelviolett erschien. Bei noch längerer Einwirkung von Salzsäuregas wurde es immer dickflüssiger, bis es zuletzt Syrupconsistenz annahm. Jetzt konnte man auch an den Glaswänden der Röhren einige Kryställchen wahrnehmen. Doch musste ich, um bis zu diesem Punkte zu gelangen, das Einleiten einen ganzen Tag lang fortsetzen. Nach längerem Stehen in einer Kältemischung erschien das Oel ganz dickflüssig und war vollständig mit Krystallen durchsetzt. Nunmehr brachte ich zur Trennung des unzersetzten Oels von den Krystallen die Masse, die starke Salzsäuredämpfe ausstiess, auf Filtrirpapier. Das von demselben aufgesogene Oel gewann ich wieder durch Auskochen des Papiers mit Alkohol und nachherigem Verdampfen des Lösungsmittels.

Dasselbe wurde wiederum solange der Einwirkung von Salzsäuregas unterworfen, bis es Syrupconsistenz angenommen hatte, darauf von den ausgeschiedenen Krystallen getrennt und wieder mit Salzsäure behandelt. Auf diese Weise gelang es mir, alles angewandte

1) Pharmacognosie. 21. Aufl. 1888.

ätherische Oel bis auf einen ganz minimalen Rest in die salzsaure Verbindung überzuführen.

Die Krystalle, die ich bei dem beschriebenen Verfahren erhalten hatte, wurden durch Pressen zwischen Filtrirpapier vollständig von dem noch anhaftenden ätherischen Oel befreit. Darauf wurden sie wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt und bildeten in reiner Form lange, glänzend weisse Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 114° C. lag. Sie sind ausser in Alkohol auch löslich in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Aus einer heissen alkoholischen Lösung scheiden sie sich beim Erkalten in kleinen Kryställchen aus, die zu einer filzigen Masse vereinigt sind. Aus verdünnten Lösungen, und wenn man die Lösung längere Zeit sich selbst überlässt, schiessen sie in Nadeln an, die eine Länge bis zu 3 Cm. besitzen und von glänzender weisser Farbe sind.

Die Chlorbestimmungen aus dieser Verbindung, die ich durch Verbrennen der Substanz mit Aetzkalk, Lösen in Salpetersäure und Fällen mit salpetersaurem Silber ausführte, ergaben folgende Resultate:

	angew. Substanz	gef. Chlorsilber	Cl in Proc.
I.	0,0341	0,0466	33,75
II.	0,026	0,0352	33,46.

Eine Verbrennung mit chromsaurem Blei gab folgende Zahlen:

$$\begin{matrix} \text{Substanz} \\ 0{,}1135 \end{matrix} = \begin{matrix} CO^2\ 0{,}2384 = C\ 57{,}2\ \% \\ H^2O\ 0{,}095 = H\ \ 9{,}2\ \%. \end{matrix}$$

Die Resultate der Chlorbestimmung und der Verbrennung lassen eine Formel zu: $C^{20}H^{32}4HCl$; für diese Formel ergiebt sich:

Berechnet: C = 57,41, H = 8,62, Cl = 33,97
gefunden: C = 57,2, H = 9,2, Cl = 33,75.

Es scheint also, dass ein Molecül des ätherischen Oels von der Zusammensetzung $C^{20}H^{32}$, entsprechend dieser Zusammensetzung für je eine Gruppe C^5H^8, je ein Molecül Salzsäure aufnimmt.

Um das Verhalten des ätherischen Oels zu Salpetersäure zu prüfen, liess ich eine solche von hohem spec. Gew. auf dasselbe einwirken. Bei gewöhnlicher Temperatur war keine Reaction zu beobachten. Auf dem Wasserbad dagegen trat bald heftige Einwirkung ein; das Oel wurde mit prasselndem Geräusch unter Entwicklung starker Dämpfe von salpetriger Säure zersetzt. Bei länger fortgesetzter Einwirkung und wiederholtem Zusatz von Salpetersäure

löste sich das gebildete Product in derselben und es blieb nach dem Abdampfen der Säure unter mehrmaligem Zusatz von Wasser eine harte spröde Masse zurück. Diese extrahirte ich mit Wasser, wobei der grösste Theil derselben mit braunrother Farbe in Lösung ging. Ich behandelte dieselbe wiederholt mit Aether, welcher, wie an der Färbung desselben erkannt werden konnte, viel aufnahm. Nach dem Trennen der ätherischen Schicht vom Wasser und dem Verdunsten des Aethers blieb eine dunkelbraune, leicht flüssige Masse zurück, aus welcher sich bei längerem Stehen unter der Luftpumpe feine, weisse Kryställchen abschieden. Die Menge derselben war jedoch zu gering, als dass ich sie einer nähern Untersuchung hätte unterziehen können.

Die weiteren Versuche, Einwirkung von Chlor, Brom oder Jod auf das ätherische Oel waren erfolglos. — Wegen Mangels an Material musste ein weiteres Studium des ätherischen Oels aufgegeben werden.

Der Destillationsrückstand des Balsams: Das Harz.

Das nach dem Abdestilliren des ätherischen Oels im Kolben zurückgebliebene Harz war hart, von gelber Farbe und vollständig geruchlos. In Alkohol und Aether war es löslich. In der Kälte leicht zerreibbar, wurde es schon bei gelinder Wärme weich und flüssig. Die ganze Menge des Harzes erhitzte ich zum Zweck der Verseifung mit verdünnter Kalilauge und wiederholte diese Operation so oft, als auf Zusatz von Säuren zur alkalischen Lösung noch Ausscheidung erfolgte.

Das Harz vertheilt sich beim Verseifen gleichmässig im Lösungsmittel und nimmt eine dunklere Farbe an: Die Kalilauge wird milchig und trübe. Nachdem sich das ungelöste Harz möglichst vollständig am Boden des Gefässes wieder angesammelt hatte und die überstehende Flüssigkeit klar geworden war, filtrirte ich diese, indem ich es sorgfältigst zu vermeiden suchte, dass etwas von dem noch immer in der Flüssigkeit fein vertheilten Harztheilchen ins Filtrat hereinkam. Das Filtrat versetzte ich mit verdünnter Schwefelsäure im Ueberschuss, wobei sich dicke, schmutzig graue Flocken abschieden. Durch Abgiessen der überstehenden Flüssigkeit und wiederholtes Auswaschen durch Decantiren reinigte ich dieselben von der

überschüssigen Schwefelsäure. Um die jedenfalls hier vorliegende Harzsäure möglichst rein zu erhalten, verseifte ich dasselbe zu wiederholten Malen mit Kalilauge und fällte mit Schwefelsäure, konnte aber keine merkliche Veränderung der schmutzig grauen Farbe wahrnehmen. Durch diesen Misserfolg gelangte ich zur Ueberzeugung, dass es nicht möglich war, auf diesem Wege, nämlich durch Verseifen mit wässriger Kalilauge, die Säure in etwas reinerer Form zu erhalten. Ich verwandte daher von jetzt an zum Verseifen alkoholische Kalilauge. Beim Zusatz von Säure nach dem erstmaligen Behandeln mit alkoholischer Kalilauge war die sich abscheidende Masse schon weniger dunkel gefärbt. Ich filtrirte von derselben ab und versetzte die saure Flüssigkeit mit viel Wasser, wobei sich die Säure mit gelber Farbe abschied. Lange wollte es mir nicht gelingen, dieselben in noch reinerer Form zu erhalten, doch nach tagelang fortgesetztem Verseifen und wieder Fällen, bekam ich sie endlich als weisse, mit einem geringen Stich ins Gelbliche behaftete Flocken, die auf der Flüssigkeit schwammen, sich aber nach mehrtägigem Stehen zu Boden setzten. Nach vorsichtigem Abgiessen der überstehenden Flüssigkeit und öfterem Decantiren mit Wasser brachte ich sie zum Trocknen auf poröse Thonplatten. Beim Trocknen verlor sie ihre weisse Farbe immer mehr und war zuletzt ganz braungelb gefärbt. Trotz aller angewandten Mühe und Sorgfalt gelang es mir nicht, die Säure im trocknen Zustande farblos zu erhalten; ebensowenig konnte ich dieselbe in krystallinischer Form bekommen. Die Ausbeute an reiner Säure war sehr gering; sie betrug nicht einmal den zehnten Theil der nach dem erstmaligen Verseifen ausgefällten Menge. Da die Säure für eine Elementaranalyse nicht geeignet war, da sie ja beim Trocknen eine Veränderung erlitten hatte, so musste ich mich, um ihre Zusammensetzung kennen zu lernen, mit der Darstellung und Analyse von Salzen derselben begnügen. Ich stellte mir zu diesem Behufe mit kohlensaurem Kali das Kalisalz der Säure dar und aus diesem andere Salze: Das Baryumsalz durch Fällen mit essigsaurem Baryt, das Kupfersalz durch Fällen mit essigsaurem Kupfer, das Zinksalz durch Fällen mit essigsaurem Zink, das Bleisalz mit essigsaurem Blei und das Silbersalz mit essigsaurem Silber; letzteres erlitt aber schon beim Filtriren eine Zersetzung, so dass ich es bei der Bestimmung der Salze ausser Acht lassen musste. Alle Salze waren wie die Säure amorph und fielen als flockige, fein vertheilte Masse aus. Das Kupfersalz, bei

60° getrocknet, diente zunächst zur Verbrennung; es ergaben sich dabei folgende Zahlen:

$$\frac{\text{Substanz}}{0{,}1019} = \begin{matrix} CO^2 \,.\, 0{,}1481 = C\ 39{,}63\ \% \\ H^2O \,.\, 0{,}0595 = H\ \ 6{,}4\ \ - \end{matrix}$$

Die Bestimmung des Kupfers in der Verbindung ergaben:

Kupfer = 30,27 %.

Diese Zahlen stimmen für die Formel $C^7H^{12}O^3Cu$.

Berechnet:		Gefunden:	
C	= 40,52	C	= 39,63
H	= 5,8	H	= 6,4
O	= 23,15	O	= 23
Cu	= 30,53	Cu	= 30,27
	100,00.		

Die übrigen Salze hatten sich, wie die Analyse derselben erkennen liess, während des Trocknens mehr oder weniger zersetzt.

Die quantitativen Bestimmungen lieferten folgende Zahlen:

Berechnet:		Gefunden:	
Pb	58,9 %	Pb	57,13 %
Zn	31,1 -	Zn	28,75 -
Ba	48,7 -	Ba	46,27 -

Das nach dem Verseifen mit verdünnter Kalilauge zurückbleibende Harz wurde jetzt im weiteren Gang der Untersuchung der Einwirkung von schmelzendem Kali unterworfen.

In eine geräumige Silberschale wurde festes Kalihydrat gebracht, mit einigen Tropfen Wasser angefeuchtet und darauf geschmolzen. Als die ganze Masse des Kalis gleichmässig geschmolzen und die Temperatur der Schmelze schon ziemlich hoch gestiegen war, wurde das Harz portionenweise zugegeben. Anfangs schwimmt dasselbe als zähe, klebrige Masse obenauf, doch bald beginnt beim Umrühren mit einem Silberspatel die ganze Masse zu schäumen und aromatische durchdringend riechende Dämpfe auszustossen. Ich liess das Kali auf die ganze Masse des Harzes so lange einwirken, als das Schäumen andauerte.

Sobald die Schmelze ruhig floss, unterbrach ich den Process und goss den ganzen Inhalt der Silberschale auf eiserne Platten aus. Nach dem Erkalten und Erstarren der ganzen Masse wurde dieselbe in Wasser gelöst und von dem unzersetzten Harz, das sich auf der

Schmelze als schwarze zerreibliche Masse angesammelt hatte, abfiltrirt.

Das Filtrat wurde darauf mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure versetzt, bei welcher Operation ein süsslich widerlicher fäcesartiger Geruch auftrat, der an den Geruch erinnerte, der beim Schmelzen von Proteïnsubstanzen mit Kali und nachherigem Sättigen mit Säure wahrzunehmen ist. Nach mehrtägigem Stehen verschwand dieser widerliche Geruch wieder und machte einem mehr buttersäureartigen Platz. Ich filtrirte nun vom schwefelsauren Kali, das sich ziemlich reichlich ausgeschieden hatte, ab und schüttelte das schwach gelbgefärbte Filtrat wiederholt mit Aether. Nach dem Trennen des Aethers von der unterstehenden Flüssigkeit und dem Verdunsten desselben wurde die zurückbleibende Masse der Destillation mit überhitztem Wasserdampf unterworfen. Es destillirten dabei flüchtige Fettsäuren über, die sich als ölige Tropfen auf dem destillirten Wasser ansammelten. Nachdem die letzte Spur der Fettsäure übergegangen war, unterbrach ich den Process und versetzte die im Destillationskolben zurückgebliebene Flüssigkeit mit basisch essigsaurem Blei. Es entstand ein voluminöser, gelblicher Niederschlag. Nach dem Zersetzen desselben durch Schwefelwasserstoff und Abfiltriren vom Schwefelblei wurde das Filtrat verdampft. Nach wiederholtem Lösen des Rückstandes in Wasser, Fällen mit Blei und Verdampfen des vom Schwefelblei abfiltrirten Filtrats blieben schliesslich in der Schale ölige Tropfen von saurer Reaction zurück, deren wässrige Lösung auf Zusatz von Eisenchlorid eine tiefdunkel violette Färbung annahm. So war denn meine Vermuthung, dass bei der Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf das Harz nicht nur flüchtige Fettsäuren, sondern auch Phenole, phenolähnliche Körper, oder aromatische Säuren entstehen, bestätigt. Leider war die mir zur Verfügung stehende Menge des Körpers so gering, dass es nicht möglich war, auf die nähere Untersuchung desselben einzugehen.

Die Fettsäuren, deren Menge eine beträchtliche war, konnte ich einer nähern Untersuchung unterziehen. Zu diesem Zwecke stellte ich mir durch Behandeln derselben mit kohlensaurem Baryt ihre Barytsalze her, die ich durch vorsichtiges Verdampfen ihrer Lösungen zu trennen suchte. Zuerst schied sich auf der concentrirten Lösung eine Haut ab, die ich vorsichtig von der unterstehenden Flüssigkeit trennte und für sich untersuchte. Ich brachte sie in

einen Platintiegel und trocknete bei ca. 50° bis zum constanten Gewicht. Darauf verbrannte ich den organischen Theil der Verbindung über der Lampe, befeuchtete mit verdünnter Schwefelsäure und wog nach dem Verdampfen derselben den gebildeten schwefelsauren Baryt.

Durch diese Bestimmung war Buttersäure nachgewiesen:

Angew. Menge des Ba-Salzes = 0,023
Gefundenes $BaSO^4$ = 0,017
= 43,434 % Ba

Buttersaurer Baryt verlangt:

44,05 % Ba.

Ausser Buttersäure waren noch Ameisensäure und Essigsäure vorhanden. Jene wurde mit salpetersaurem Quecksilberoxydul nachgewiesen, diese durch Erhitzen mit arseniger Säure.

Beim Vergleiche der Resultate, zu denen ich bei der Untersuchung des Minjak-Lagambalsams gelangte, mit denen, die durch die Untersuchungen von Gurjun- und Copaivabalsam gewonnen wurden, findet man mannigfache Uebereinstimmung und Analogien.

1. Betrachtet man das ätherische Oel, das der Balsam liefert, so ergiebt sich, dass es von ganz gleicher Zusammensetzung ist, wie das von Werner (s. oben) aus dem Woodöl (Gurjunbalsam) gewonnene. Es besitzt einen dem Siedepunkt des Minjak-Lagambalsams ganz nahe liegenden Siedepunkt, das Drehungsvermögen ist bei beiden das gleiche, und bei beiden gelangt man bei der Analyse zu einem der Formel C^5H^8 polymeren Kohlenwasserstoff, dem der Dampfdichte nach der Ausdruck $C^{20}H^{32}$ zukommt, welche Zusammensetzung übrigens auch das Copaivaöl besitzt. Beide ätherischen Oele scheinen Wasser nicht nur als mechanische Beimengung, sondern in festerer Bindung zu besitzen, da es nicht leicht möglich ist, dieselben vollständig wasserfrei zu erhalten.

2. Vom Gurjunbalsam unterscheidet sich der Minjak-Lagambalsam also nur durch die Harzsäure. Während Werner's Säure von krystallinischer Structur war, konnte ich aus meinem Balsam nur eine Säure gewinnen, die nicht die mindeste Anlage zur Krystallisation erkennen liess und deren Studium nur durch die Herstellung der entsprechenden Salze möglich war. Werner's Säure ist viel höher constituirt und lässt sich leicht auf das ätherische Oel zurückführen, während dies bei der Säure aus dem Minjak-Lagambalsam nicht gelingt.

3. Ueber die Producte aus dem Harze durch schmelzendes Kali liegen, wenigstens für Harze aus der Gattung Dipterocarpus und Copaifera, keine näheren Angaben vor. Doch lässt sich aus der sonstigen Uebereinstimmung der Balsame mit einander mit Sicherheit annehmen, dass auch diese, wie der Minjak-Lagambalsam neben flüchtigen Fettsäuren Säuren der aromatischen Reihe liefern dürften.

Der sogenannte Minjak-Lagambalsam muss daher nach vorliegenden Resultaten jedenfalls auf denselben Ursprung zurückgeführt werden, der uns von dem Gurjunbalsam bekannt ist.

Ueber Acetum pyrolignosum rectificatum.

Von G. Vulpius.

Obgleich nach ganz allgemeiner Ansicht die Wirksamkeit des Acetum pyrolignosum rectificatum in erster Linie nicht auf seine Essigsäure, sondern auf seinen Gehalt an Epyreuma zurückzuführen ist, so lässt doch die Pharmacopoe nur auf den Gehalt an ersterer Säure, nicht aber auf eine bestimmte Empyreumamenge prüfen, indem sie einen Minimalgehalt von 6 Procent Essigsäure vorschreibt und im Uebrigen sich mit einem brenzlich sauren Geruche begnügt. Der Gehalt an Essigsäure ist aber aus einer Reihe von Gründen kein Maassstab für die Menge der vorhandenen empyreumatischen Stoffe und in Wirklichkeit kommen denn auch im Handel als Acetum pyrolignosum rectificatum Flüssigkeiten vor, welche wohl auch im Essigsäuregehalte, aber noch viel mehr in ihren übrigen Eigenschaften von einander abweichen und zwar letzteres oft gerade dann, wenn der Gehalt an Essigsäure in zwei miteinander verglichenen Präparaten derselbe ist. Die Selbstbereitung des Acetum pyrolignosum rectificatum gehört nicht zu den angenehmen Arbeiten, sie ergiebt aber ein Präparat, welches von dem käuflichen sehr bedeutend abweicht und schon am Geruche von letzterem leicht zu unterscheiden ist; denn während beim eigenen Destillate der empyreumatische Geruch denjenigen der Essigsäure vollständig deckt, machen sich bei der Handelswaare beide nebeneinander bemerklich oder es ist sogar der Säuregeruch prävalirend. Die Beschreibung der Pharmacopoe passt also weniger auf selbstrectificirten, als auf den Acetum pyrolignosum des Handels.

Die chemische Grossindustrie hat für einen rectificirten Holzessig, wie ihn die Pharmacopoe vorschreibt, keine Verwendung, derselbe müsste speciell für den geringen Apothekenbedarf hergestellt werden und da scheint denn bei seiner Bereitung in recht verschiedener willkürlicher Weise verfahren zu werden. Wenigstens verhielten sich acht untersuchte Proben hinsichtlich ihres Empyreumagehaltes so verschieden, dass weder die Verschiedenheit des Rohmateriales, noch die Grösse des bei der Rectification zurückgebliebenen Bruchtheils hierfür eine ausreichende Erklärung abgeben.

Zur Bestimmung der Acidität wurden jeweils 10 g. des rectificirten Holzessigs mit 100 bis 200 g. Wasser verdünnt, um eine kaum gefärbte und zur Beobachtung der Farbenreaction wohl geeignete Flüssigkeit zu erhalten, hierauf einige Tropfen Phenolphtaleïnlösung zugesetzt und dann mit Normalkalilösung bis zur eintretenden Rothfärbung versetzt. Zur relativen Bestimmung des Empyreumagehalts wurden je 10 g. des Acetum pyrolignosum rectificatum mit 400 C.C. Wasser verdünnt, mit Salzsäure angesäuert, und dann der Verbrauch von Liquor Kalii permanganici volumetricus notirt, welcher erforderlich war, bis die Permanganatfarbe eine Minute lang stehen blieb. Selbstverständlich muss vor jedem neuen Zusatz das Verschwinden der rothen Farbe abgewartet werden. Die nachstehende tabellarische Uebersicht giebt die verbrauchten Mengen Normalkali, sowie die-

10 g. von No.	verbrauchen C.C. Normalkali	enthalten also Essigsäureprocente	verbrauchen C.C Kaliumpermanganat	die Flüssigkeit färbt sich bei dessen Zusatz
1	15,0	9,0	630,0	der Reihe nach hellgelb, dunkelgelb, hellgelb, bräunlich
2	18,8	11,2	320,0	ebenso
3	12,2	7,3	22,4	rosa, blassgelb
4	9,2	5,52	60,0	hellgelb, dunklergelb, bräunlich
5	14,0	8,4	21,2	rosa, bräunlich
6	10,8	6,48	23,2	ebenso
7	10,2	6,1	24,7	ebenso
8	12,0	7,2	199,0	hellgelb, tief bernsteingelb, hellgelb, bräunlich
9	9,2	5,52	232,0	ebenso

jenigen des Permanganates an. Bei ersteren ist jeweils der daraus berechnete Gehalt an Essigsäurehydrat angegeben.

No. 1 war roher Holzessig, No. 2 ein von einer Droguenhandlung als Acetum pyrolignosum rectificatum geliefertes Präparat, welches sich im Aussehen nur sehr wenig von rohem Holzessig unterschied, No. 3 und 6 von Droguengeschäften bezogene Proben von blassgelber Farbe, No. 4 und 5 anderweitig erhaltene Pröbchen von gleichem Aussehen, No. 7 eine selbsthergestellte blassweingelbe Mischung von 6 Theilen Essigsäure, 4 Th. Acetum pyrolignosum crudum und 90 Th. Wasser, No. 8 ein selbst rectificirter Holzessig mit 80 Procent und No. 9 ein ebensolcher mit 50 Procent Ausbeute. Wie vorauszusehen war, zeigte sich der Empyreumagehalt am stärksten beim rohen Holzessig. No. 2 ist wahrscheinlich nichts Anderes, als ein zur Erzielung einer etwas helleren Farbe mit etwa der gleichen Menge Wasser verdünnter Acetum pyrolignosum crudum, welchem von unkundiger Hand dann noch eine gehörige Portion Essigsäure zugesetzt wurde, denn der Empyreumagehalt ist auf die Hälfte gesunken, derjenige an Essigsäure aber gestiegen. No. 3, 5 und 6 zeigen bei mässigen Schwankungen im Essigsäuregehalt eine so auffallende Uebereinstimmung in der Empyreumamenge sowohl untereinander, als auch mit der selbsthergestellten künstlichen Mischung No. 7, dass wir sie unbedenklich als auf dem gleichen Wege hergestellte Artefacte ansehen dürfen, besonders wenn wir dabei auch noch die vollständige Uebereinstimmung in der Art und Reihenfolge der Färbungen in Betracht ziehen, welche bei dem Zusatze des Permanganates auftreten und in der letzten Vertikalreihe obiger Tabelle aufgeführt sind. No. 4 nähert sich unter sämmtlichen gekauften Sorten hinsichtlich des Empyreumagehaltes noch am meisten dem selbstrectificirten Holzessig, ohne denselben jedoch hierin auch nur annähernd zu erreichen, denn letzterer enthält davon mindestens die dreifache Menge. Mit einem starken Empyreumagehalte Hand in Hand geht eine tiefbernsteingelbe, ins Rothe stechende Färbung, in welche die ursprünglich blassgelbe beim Zusatze von Permanganat allmählich übergeht, um später jedoch aufs Neue zu erscheinen.

Der Umstand, dass eine Mehrzahl der Proben von unter sich ähnlichem und zwar recht geringem Empyreumagehalte doch eine Essigsäuremenge enthält, welche den Anforderungen der Pharmacopoe ziemlich genau entspricht oder noch über dieselben hinausgeht, scheint ganz besonders geeignet, ein gewisses Misstrauen hervor-

zurufen, denn nichts ist ja leichter als die Regulirung dieses Säuregehaltes. Auch beim käuflichen Bittermandel- oder Kirschlorbeerwasser findet man bekanntlich den Blausäuregehalt in der Regel sehr genau richtig, ohne dadurch im Glauben an die Aechtheit des Destillates besonders bestärkt zu werden.

Es ergiebt sich aber ferner aus der Tabelle noch ein auffallender Unterschied zwischen den beiden selbstrectificirten Sorten und zwar theilweise in einem nicht erwarteten Sinne. Dass diejenige Destillation, bei welcher nur 50 Procent überdestillirt wurden, ein an Essigsäure ärmeres Destillat ergiebt, als jene, bei der nur 20 Procent Rückstand in der Retorte bleiben, entspricht der Voraussicht, dagegen ist es einigermaassen unerwartet, dass im letzteren Fall ein Destillat gewonnen wird, welches verhältnissmässig weniger reich an solchen Stoffen ist, die auf Chamäleon reducirend wirken. Unter den empyreumatischen, d. h. Permanganat reducirenden, Stoffen des Holzessigs befinden sich also solche, welche vorwiegend im Anfange der Rectification übergehen. Gewöhnlich werden 80 Procent des Retorteninhaltes überdestillirt und von einem solchen Destillate sättigen 10 g. stets mehr als die verlangten 10 C.C. Normalkalilösung und sie entfärben etwa 200 C.C. der pharmacopoeischen Permanganatlösung. Da jedoch der rohe Holzessig kein sich gleichbleibendes Product, sondern von wechselnder Beschaffenheit ist, so würde man eine bestimmte Forderung hinsichtlich des Empyreumagehaltes nicht so hoch normiren, jedenfalls aber behaupten dürfen, dass ein Acetum pyrolignosum rectificatum, von welchem 10 C.C. nicht mindestens 100 C.C. Permanganatlösung entfärben, ungenügend sei. Damit wären dann jene puren Artefacte, welche nur 20 bis 25 C.C. Permanganat zu entfärben vermögen, ausgeschlossen.

Es giebt jedoch auch noch ein anderes Mittel, um einen wirklichen rectificirten Holzessig von einer blass weingelben Mischung aus rohem Holzessig, Essigsäure und Wasser zu unterscheiden, ganz abgesehen von dem ausgesprochen und überwiegend sauren Geruche der letzteren. Ein rectificirter, in der Regel auch bei sorgfältiger Aufbewahrung wenigstens blassgelb gefärbter Holzessig dunkelt nämlich im directen Sonnenlichte so schnell, dass man die Veränderung der Farbe von Stunde zu Stunde verfolgen kann, einer mit rohem Holzessig auf die richtige Farbe gestellten verdünnten Essigsäure aber fehlt diese Eigenschaft und erst nach tagelanger Belichtung macht sich noch ein gewisses geringes Nachdunkeln bemerklich.

Die Anforderungen an einen ächten rectificirten Holzessig, wenn auf einen solchen überhaupt Werth gelegt wird, müssten also dahin normirt werden, dass er mindestens 6 Procent Essigsäure enthalten, wenigstens sein zehnfaches Volumen des Liquor Kalii permanganici volumetricus entfärben und in einer kleinen Probe dem Sonnenlichte ausgesetzt sich innerhalb weniger Stunden merklich dunkler färben soll.

Zur Kenntniss der Agaricinsäure.

Von E. Jahns in Göttingen.

Nach den älteren Untersuchungen über die Bestandtheile des Lärchenschwammes enthält der Pilz neben rothem, bitterschmeckenden Harze einen weissen, in Weingeist schwerer löslichen Körper, der von den Autoren verschieden benannt wird. Trommsdorff[1] bezeichnet ihn als Pseudowachs, Martius[2] als Laricin, Schoonbroodt[3] als Agaricin, und später Fleury[4] als Agaricinsäure. Ob diese Körper, im wesentlichen wenigstens, identisch sind, wie aus mehreren Gründen zu vermuthen ist, bleibt zweifelhaft, da die Eigenschaften verschieden angegeben werden und keiner der Autoren die Resultate der früheren Untersuchungen berücksichtigt und zur Vergleichung herangezogen hat.

Einen weiteren Beitrag zur Kenntniss der harzigen Bestandtheile des Lärchenschwammes lieferte die vor einigen Jahren veröffentlichte Untersuchung von Masing[5], welcher nachwies, dass bei der Extraction mit 95proc. Alkohol ein Gemenge von mindestens vier verschiedenen Harzen erhalten werde. Zwei derselben waren weiss, schwerlöslich in Alkohol und liessen sich durch Digestion mit Chloroform von einander trennen. Der in Alkohol leichtlösliche, rothe, bitterschmeckende Antheil konnte durch partielle Fällung mit Wasser

---

1) Berzelius, Lehrb. d. Chemie. Bd. 7, 443.
2) Buchner's Repert. f. Pharm. 2. Reihe 41 (1845), 92.
3) Vierteljahresschr. pr. Pharm. 13 (1863), 227.
4) Journ. de Pharm. Sér. 4. T. 11 (1870), 202 und Repert. de Pharm. 31 (1873) 261.
5) Archiv d. Pharm. 206 (1875), 111.

ebenfalls in zwei differente Bestandtheile zerlegt werden. Masing glaubt aus seinen Versuchen schliessen zu dürfen, dass die als Laricin, Agaricin etc. bezeichnete Substanz kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemenge seiner beiden weissen Harze gewesen sei. Dass jenen Körpern zum Theil ganz andere Eigenschaften zugeschrieben werden, als er bei den seinigen fand, bleibt unerörtert. Ueber Fleury's Agaricinsäure spricht er sich weniger bestimmt aus, da er durch Behandlung des in Chloroform unlöslichen Harzes mit Eisessig ein Product erhielt, welches nach Zusammensetzung und Eigenschaften muthmaasslich identisch mit dieser Säure war.

Auch Masing's Arbeit hat die Unklarheiten, welche bis dahin über die Bestandtheile des Lärchenschwammes herrschten, nicht völlig zu beseitigen vermocht. Seine Resultate stehen zum Theil im Widerspruch mit denen der früheren Untersuchungen, ohne dass es ihm gelungen ist, eine befriedigende Erklärung für diese Differenzen zu geben.

Gegründete Zweifel an der Richtigkeit der erwähnten Ansicht Masing's bezüglich des Laricins und Agaricins waren die Veranlassung zu den nachfolgend mitgetheilten Versuchen, welche zugleich eine Revision der älteren Angaben bezweckten. Als wesentlichstes Resultat hat sich hierbei die Identität des Laricins und Agaricins mit Fleury's Agaricinsäure ergeben. Denselben Körper hat Masing zwar auch unter Händen gehabt, aber in geringerer Menge und in unreinem Zustande. In der irrthümlichen Voraussetzung, dass derselbe in Wasser unlöslich sei, kochte er den Lärchenschwamm vor der Extraction mit Alkohol wiederholt mit Wasser aus und beseitigte damit den grössten Theil der in siedendem Wasser löslichen Agaricinsäure. Die Nichtbeachtung dieses Umstandes hatte die erklärliche Folge, dass seine Ergebnisse mit denen seiner Vorgänger theilweise nicht übereinstimmten.

Fleury extrahirte den Lärchenschwamm mit Aether, der 57,8 Proc. des Pilzes löste. Auf welche Weise die 18 Proc. betragende Agaricinsäure von den Harzen getrennt und wie sie gereinigt wurde, theilt er nicht mit. Er bemerkt nur, dass sich trotz vielfacher Versuche kein Lösungsmittel habe finden lassen, welches eine befriedigende Trennung ermöglicht hätte, Aether sei noch am geeignetsten gewesen. Nach den Erfahrungen, die bei einigen Vorversuchen gemacht wurden, ist dies jedoch nicht der Fall. Zweck-

mässiger erwies sich folgendes Verfahren zur Darstellung der Agaricinsäure.

Der zerkleinerte Lärchenschwamm wurde zweimal mit der genügenden Menge 90 proc. Alkohol durch mehrstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade ausgezogen. Von den heiss colirten und filtrirten Tincturen wurde der Weingeist soweit abdestillirt, dass das Gewicht der rückständigen Flüssigkeit dem des angewandten Pilzes ungefähr gleich war, worauf sich beim Erkalten die Agaricinsäure, gemengt mit den sogen. weissen Harzen, in undeutlichen Krystallen ausschied. Das leicht lösliche rothe, bitterschmeckende Harz blieb in Lösung. Der Brei wurde auf ein Colatorium gebracht und nach dem Ablaufen des Flüssigen scharf ausgepresst. Der fein zerriebene Presskuchen ward mit der mindestens zehnfachen Menge 60 proc. Weingeist auf dem Wasserbade erwärmt, bis sich die körnigen Krystalle der Agaricinsäure gelöst hatten, dann die Flüssigkeit noch heiss von den grösstentheils ungelöst gebliebenen „weissen Harzen“ A und B abfiltrirt. Die Lösung wurde zur Trockne verdampft (oder mit Wasser gefällt und der abfiltrirte Niederschlag völlig getrocknet) und nun diese rohe Agaricinsäure so oft aus absolutem Alkohol, zuletzt unter Beihülfe von gereinigter Thierkohle, umkrystallisirt, bis sie sich vollkommen farblos löste und frei von Harzen war. Als Merkmal hierfür konnte die Klarlöslichkeit in kaltem wässrigen Ammoniak dienen; so lange sie noch Spuren des am schwersten zu beseitigenden weissen Harzes A enthielt, war diese Lösung trübe oder opalisirend.

Obwohl jetzt die Agaricinsäure ihren äusseren Eigenschaften und ihrem constanten Schmelzpunkt nach rein zu sein schien, lehrte doch eine nähere Prüfung, dass sie noch eine amorphe Substanz in geringer Menge enthielt, auch kalk- und magnesiahaltig war. Zur Beseitigung der unorganischen Verunreinigungen genügte ein zweimaliges Umkrystallisiren unter Zusatz von etwas Salzsäure. Die Entfernung jenes amorphen Körpers gelang auf folgende Weise. Die Agaricinsäure wurde in siedendem 30 proc. Weingeist gelöst, dann diese Lösung unter Umschütteln auf etwa 50° erkalten gelassen. Die Säure hatte sich jetzt nahezu vollständig in silberglänzenden zarten Blättchen abgeschieden, von denen die Flüssigkeit zu trennen war, bevor sie weiter erkaltete. Es geschah dies am besten mittelst eines leinenen Colatoriums, da ein Filter sich bald verstopfte. Aus dem Ablaufenden setzte sich dann bei weiterer Abkühlung jene

andere Substanz in amorphen Körnern und Flocken ab. Die eben beschriebene Operation musste mehrere Male wiederholt werden, bis ein Präparat erlangt wurde, welches sich bei den weiteren Versuchen als einheitlicher Körper erwies.

Die Ausbeute an reiner Säure betrug 14 — 16 Proc. des Pilzes, mit Hinzurechnung des unvermeidlichen Verlustes dürfte ihre Gesammtmenge etwa 18 Proc. betragen. Wie aus der Darstellungsweise hervorgeht, findet sie sich im Lärchenschwamm in freiem Zustande, nur ein kleiner Theil scheint an Kalk und Magnesia (als saure Salze) gebunden zu sein.

Die Agaricinsäure, $C^{16}H^{30}O^5 + H^2O$, besitzt im wesentlichen die von Fleury angegebenen Eigenschaften. Sie krystallisirt aus starkem Alkohol in büschelig vereinigten Prismen, die aber meist undeutlich ausgebildet sind. Aus 30proc. Weingeist scheidet sie sich, wenn bei 50 — 60° krystallisirend, in zarten vierseitigen Blättchen ab, die einen prächtigen Silberglanz besitzen, bei niederer Temperatur in flachen Prismen. Sie ist geruch- und geschmacklos, schmilzt bei 138 — 139° (uncorr.), färbt sich dann gelb und entwickelt stärker erhitzt Dämpfe, die denen ähnlich riechen, welche höhere Fettsäuren unter gleichen Umständen ausgeben. Schliesslich verbrennt sie ohne Rückstand. Bei 15° erfordert ein Theil der Säure 126 Thle. 90proc. Alkohol zur Lösung. In der Wärme wird sie von Alkohol, Eisessig und Terpenthinöl leicht gelöst, in Aether ist sie weniger und in Chloroform, Benzol und kaltem Wasser nur spurenweise löslich. Wird die Säure mit Wasser gekocht, so quillt sie zuerst gallertartig auf und es entsteht eine dickschleimige, seifenleimähnliche Masse, dann löst sie sich zu einer klaren, wie die übrigen Lösungen stark sauer reagirenden, etwas schleimigen Flüssigkeit. Beim Erkalten krystallisirt die Agaricinsäure nahezu vollständig in feinen, 1 Mol. Krystallwasser haltenden Nadeln wieder aus. Wird die heisse wässrige Lösung mit einigen Tropfen Schwefelsäure oder einer anderen stärkeren Säure versetzt und gekocht, so trübt sich die Flüssigkeit durch Abscheidung öliger Tropfen, die zu Boden sinken und beim Erkalten strahlig krystallinisch erstarren. Die festgewordene Substanz erweist sich als unveränderte Agaricinsäure.

Einen Theil ihres Krystallwassers entlässt die Agaricinsäure schon im Schwefelsäure-Exsiccator, bei 100° im Luftstrom getrocknet wird sie wasserfrei.

I. 0,9927 aus Weingeist krystallisirter Säure verloren bei 100° getrocknet 0,055 H^2O = 5,54 Proc.

II. 0,3245 aus Wasser krystallisirt verloren bei 100° 0,019 H^2O = 5,85 Proc.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C^{16}H^{30}O^5 + H^2O$
H^2O	5,54	5,85	5,62 Proc.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Säure gab folgende Resultate:

I. 0,3182 Substanz gaben 0,7403 CO^2 und 0,2822 H^2O.
II. 0,3243 - - 0,755 - - 0,291 -
III. 0,4575 - - 1,0707 - - 0,4073 -

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	II.	für $C^{16}H^{30}O^5$
C	63,45	63,49	63,82	63,57 Proc.
H	9,83	9,93	9,88	9,93 -

Dieselben Zahlen fand auch Fleury, nämlich 63,44 Proc. C und 9,75 Proc. H und berechnet aus ihnen[1] die Formel $C^{16}H^{28}O^5$, welche 64 Proc. C und 9,33 Proc. H verlangt. Ein so niedriger Wasserstoffgehalt war trotz tagelangen Trocknens nicht zu erreichen, deshalb glaube ich die oben aufgestellte Formel für richtiger halten zu müssen. Bei welcher Temperatur die von Fleury analysirte Säure getrocknet war, giebt er nicht an. Sein Präparat scheint übrigens, dem gefundenen Schmelzpunkt (143,7°) nach, nicht ganz rein gewesen zu sein, wahrscheinlich enthielt es noch Spuren des bei 271—272° schmelzenden indifferenten Körpers (vergl. unten).

Ueber 100° hinaus erhitzt verliert die Agaricinsäure abermals Wasser unter theilweiser Anhydridbildung. Bei 130° beträgt der Wasserverlust ½ Mol., bei 138—139° schmilzt dann die Säure ohne weiteren Gewichtsverlust.

0,3413 lufttrockne Säure verloren beim Schmelzen 0,0268 H^2O = 7,85 Proc.

0,533 verloren 0,0445 H^2O = 8,34 Proc.

Der für $C^{16}H^{30}O^5 + H^2O$ berechnete Verlust von 1½ H^2O beträgt = 8,43 Proc.

---

1) Nach einer Mittheilung von Friedel, Ber. chem. Ges. 3 (1870), 37.

Die Analyse der geschmolzenen Säure ergab 65,31 Proc. C und 9,98 Proc. H (berechnet für $C^{16}H^{30}O^{5} - \frac{1}{2} H^{2}O$: C = 65,52 Proc. und H = 9,89 Proc.)

Die nach dem Schmelzen wieder erstarrte Substanz besass jetzt einen niedrigeren Schmelzpunkt als zuvor, der sich aber bei verschiedenen Versuchen als nicht constant erwies. Es ist dies ein Zeichen, dass man es nicht mehr mit einer einheitlichen Substanz zu thun hatte, sondern dass ein Gemenge von Säure und Anhydrid vorlag. Ueber 140⁰ schreitet die Anhydridbildung fort, doch gelang es nicht, bei irgend einer höheren Temperatur Gewichtsconstanz zu erreichen, weil zugleich Verdampfung der Substanz selbst, wohl nicht ohne Zersetzung, stattfand. Der Schmelzpunkt rückte dabei stetig herab.

Die Agaricinsäure ist eine zweibasische, dreiatomige Säure und demnach homolog der Aepfelsäure. Ihre neutralen Alkalisalze sind leicht löslich in Wasser, die der anderen Metalle meist unlöslich und werden durch Fällung als amorphe Niederschläge erhalten. Saure Salze scheinen beim Fällen einer heissen wässrigen Lösung der freien Säure mit den betreffenden Metallsalzen zu entstehen, sind aber schwierig rein zu erhalten. Auch die sauren Alkalisalze sind schwerlöslich in Wasser. Leichter noch als die freie Säure verlieren die neutralen Salze bei einer 120⁰ überschreitenden Temperatur 1 Mol. Wasser und gehen in Verbindungen der Formel $C^{16}H^{26}O^{4} . M^{2}$ über, die zum Theil auch direct erhalten werden, wenn die heisse alkoholische Lösung der Säure mit den betreffenden Metallsalzen gefällt wird.

Das neutrale Silbersalz, $C^{16}H^{28}O^{5} . Ag^{2}$, wird durch Fällung des neutralen agaricinsauren Ammons mit Silbernitrat als gelatinöser weisser Niederschlag erhalten, der gummiartig eintrocknet. Bei 90—100⁰ verändert sich das Salz nicht, bei höherer Temperatur verliert es Wasser, bräunt sich aber zugleich unter beginnender Zersetzung. Die Analyse der bei 90⁰ getrockneten Substanz lieferte folgende Zahlen:

0,684 Substanz gaben 0,9267 CO^{2} und 0,329 $H^{2}O$.
0,409 - - 0,172 Ag.

	Gefunden	Berechnet für $C^{16}H^{28}O^{5} . Ag^{2}$
C	36,94	37,25 Proc.
H	5,33	5,42 -
Ag	42,06	41,86 -

Ein saures Silbersalz scheint zu entstehen, wenn die heisse wässrige Lösung der freien Säure mit Silbernitrat gefällt wird. Wie einige Silberbestimmungen lehrten, besitzt der (krystallinische) Niederschlag jedoch nicht immer eine constante Zusammensetzung, scheint vielmehr je nach Umständen auch freie Säure oder neutrales Salz beigemengt zu enthalten. Gefunden wurden 25 — 30 Proc. Silber (berechnet 27,6 Proc.)

Ein Silbersalz von der Zusammensetzung $C^{16}H^{26}O^4 . Ag^2$, also 1 Mol. Wasser weniger enthaltend als das normale Salz, wird beim Fällen einer siedend heissen alkoholischen Lösung der Agaricinsäure mit alkoholischer Silbernitratlösung erhalten. Die Verbindung unterscheidet sich schon im Aeusseren von dem normalen Salze durch die undeutlich krystallinische Beschaffenheit und durch die unangenehme Eigenschaft, beim Reiben stark elektrisch zu werden. Unter lebhaftem Umhersprühen verstäubt hierbei ein erheblicher Theil und der Rest haftet hartnäckig am Mörser. Nach dem Trocknen bei 100° wurden folgende Zahlen gefunden:

0,4434 Substanz gaben 0,6175 CO^2 und 0,2105 H^2O.
0,5657 - - 0,2465 Ag.

	Gefunden	Berechnet für $C^{16}H^{26}O^4 . Ag^2$.
C	37,95	38,55 Proc.
H	5,27	5,22 -
Ag	43,57	43,37 -

Aus dem Filtrat von diesem Niederschlage scheidet sich beim Erkalten normales Salz ab.

Agaricinsaures Kalium, $C^{16}H^{28}O^5 . K^2$, scheidet sich beim Vermischen einer alkoholischen Lösung von Agaricinsäure mit alkoholischer Kalilauge in amorphen, klebrigen Flocken aus. Die Verbindung ist hygroskopisch, leicht löslich in Wasser, bei 120° geht sie in $C^{16}H^{26}O^4 . K^2$ über.

0,7742 Salz bei 120° getrocknet gaben 0,3727 K^2SO^4.

	Gefunden	Berechnet für $C^{16}H^{26}O^4 . K^2$
K	21,57	21,66 Proc.

Agaricinsaures Natrium wurde auf die gleiche Weise wie das Kaliumsalz erhalten. Frisch gefällt ist es amorph, terpenthinartig, erhärtet aber allmählich zu einer strahlig-krystallinischen Masse. Bei höherer Temperatur giebt es Wasser ab.

0,4567 Salz bei 120° getrocknet gaben 0,201 Na^2SO^4.

	Gefunden	Berechnet für $C^{16}H^{26}O^4 . Na^2$
Na	13,93	14,25 Proc.

Agaricinsaures Ammonium. Das neutrale Salz, durch Vermischen einer Lösung von Agaricinsäure in absolutem Alkohol mit alkoholischem Ammoniak als amorphe, terpenthinartige Masse erhalten, ist wenig beständig. Mit Alkohol übergossen, verliert es allmählich Ammoniak und geht in saures Salz über, das in vierseitigen Tafeln krystallisirt. Dieses letztere ist im Gegensatz zum neutralen Salze schwerlöslich in kaltem Wasser, aus der heissen Lösung scheidet es sich gallertartig aus.

0,3787 saures Salz gaben 0,291 Platinsalmiak.

	Gefunden	Berechnet für $C^{16}H^{29}O^5 . NH^4$
NH^3	5,83	5,32 Proc.

Agaricinsaures Baryum. Das neutrale, saure und anhydrische Salz wurde in derselben Weise dargestellt, wie bei den Silberverbindungen angegeben. Alle drei sind amorph, unlöslich in Wasser.

0,6513 neutrales Baryumsalz (aus agaricinsaurem Ammon mit $BaCl^2$ gefällt) gaben 0,346 $BaSO^4$.

	Gefunden	Berechnet für $C^{16}H^{28}O^5 . Ba$
Ba	31,22	31,3 Proc.

0,6824 anhydrisches Baryumsalz (aus heisser alkoholischer Säurelösung mit Baryumacetat gefällt) gaben 0,3797 $BaSO^4$.

	Gefunden	Berechnet für $C^{16}H^{26}O^4 . Ba$
Ba	32,71	32,69 Proc.

Gegen Oxydationsmittel ist die Agaricinsäure ziemlich widerstandsfähig. Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. greift sie kaum an, erst bei anhaltendem Kochen mit rauchender Salpetersäure wird sie oxydirt. Es entstehen hierbei Bernsteinsäure und flüchtige Fettsäuren, wie es scheint vorwiegend Buttersäure.

Auf die übrigen Bestandtheile des Lärchenschwammes näher einzugehen, lag nicht in der Absicht. Für den vorliegenden Zweck genügte es, im allgemeinen ihre Eigenschaften festzustellen.

Das Gemenge der „weissen Harze“ A und B, welches sich zugleich mit der Agaricinsäure ausgeschieden hatte und wie oben angegeben von ihr getrennt war, wurde in der eben genügenden Menge siedenden absoluten Alkohols gelöst. Zuerst krystallisirte der schwerlösliche Körper A in feinen Nadeln aus, der leichter lösliche amorphe Körper B blieb in Lösung und schied sich aus der concentrirten Mutterlauge gallertartig aus.

Der krystallisirbare Körper A (3 — 5 Proc. des Pilzes) bildet nach mehrmaligem Umkrystallisiren feine weisse Nadeln, ist unlöslich in Wasser, wird auch von Aether, Chloroform und Alkohol in der Kälte nur spurenweise aufgenommen. Selbst in siedendem Alkohol ist er schwerlöslich, leichter bei Gegenwart anderer Bestandtheile des Lärchenschwamms. Es schmilzt bei 271 — 272° (uncorr.) und sublimirt dann unzersetzt in feinen Nadeln. Er ist völlig indifferent und in reinem Zustande unlöslich in Kalilauge, wird jedoch bei Gegenwart der Säuren des Lärchenschwamms zugleich mit diesen in geringer Menge von Kalilauge aufgenommen. In mancher Beziehung ist er dem Betulin vergleichbar und vielleicht wie dieses ein alkoholartiger Körper.

Der amorphe weisse Körper B ist leichtlöslich in starkem Alkohol, weniger in verdünntem. Von erwärmtem Chloroform wird er ebenfalls gelöst, beim Erkalten erstarren die gesättigten Lösungen zu einer Gallerte. Die Substanz besitzt den Charakter einer Säure. Ihre Menge betrug 3 — 4 Proc. des Pilzes.

Ueber das rothe, amorphe Harz, den Träger des bitteren Geschmacks des Lärchenschwamms und wohl auch seiner purgirenden Wirkung, sind neue Beobachtungen nicht anzuführen. Es macht 25 — 30 Proc. der Droge aus.

Vergleicht man die Angaben von Martius über das Laricin mit den im Vorhergehenden mitgetheilten Beobachtungen über die Agaricinsäure, so ergiebt sich die unzweifelhafte Identität beider Körper. Ueber die Darstellung des Laricins findet sich in der kurzen Mittheilung in Buchner's Rep. f. Pharm.[1] nichts angegeben. Bezüglich seiner Eigenschaften heisst es: der Körper sei ein amorphes weisses Pulver, habe einen bitteren Geschmack, werde von Alko-

---

1) Buchner referirt a. a. O. über einen von Martius gehaltenen Vortrag. Eine Originalmittheilung von M. habe ich nirgends aufzufinden vermocht.

hol und Terpenthinöl leicht gelöst und bilde mit kochendem Wasser einen Kleister. Diese charakteristische Eigenschaft kommt unter den Bestandtheilen des Lärchenschwamms allein der Agaricinsäure zu. Auf die amorphe Beschaffenheit ist, wie ich glaube, nicht viel Gewicht zu legen, ebensowenig auf den bitteren Geschmack, denn nach dem Zeugniss von Kromayer[1] fand Ludwig ein von Martius herrührendes Originalpräparat vollkommen geschmacklos. Nach der Analyse von Will entspricht die Zusammensetzung des Laricins der Formel $C^{14}H^{24}O^{4}$, welche 65,5 Proc. C und 9,3 Proc. H verlangt. Diese Zahlen lassen erkennen, dass die analysirte Substanz vorher bei 130° getrocknet war. Sie stimmen unter dieser Voraussetzung recht gut für die Agaricinsäure, wie aus den oben mitgetheilten Beobachtungen hervorgeht.

Auch Schoonbroodt's Agaricin, von dem er 20 Proc. des Pilzes (neben 40 Proc. Harz) erhielt, muss im wesentlichen Agaricinsäure gewesen sein. Es soll ein weisser, in mikroskopischen Prismen krystallisirender Körper sein, löslich in Alkohol, nicht in Aether, sehr wenig in Wasser, dagegen leicht in Alkalien. Analysen sind nicht ausgeführt. Der angeblich bittere Geschmack des Agaricins dürfte auf eine Verunreinigung mit dem bitteren Harze zurückzuführen sein, da aus der Mittheilung nicht ersichtlich ist, dass eine sorgfältige Reinigung stattgefunden habe. Schoonbroodt's Angaben sind in mancher Beziehung unklar und den thatsächlichen Verhältnissen nicht entsprechend. So soll das Harz, welches dem Lärchenschwamm durch Aether entzogen wird, geschmacklos sein, während grade diesem der bittere Geschmack zukommt, wie ein einfacher Versuch lehrt. Unverständlich ist auch, wie das von Sch. beschriebene Verfahren ihm 20 Proc. Agaricin geliefert haben kann. Bei genauer Befolgung der gegebenen Vorschrift erhält man nur wenige Procente unreiner Agaricinsäure, während der grösste Theil derselben als ein „Harz" unberücksichtigt bleibt. Es war augenscheinlich Schoonbroodt's Absicht, dieses geschmacklose „Harz" (Agaricinsäure) zu beseitigen, doch gelang dies nicht ganz. In Folge dessen schied sich nachträglich aus der bitterschmeckenden Harzlösung noch eine Kleinigkeit Agaricinsäure ab, die nun als Agaricin aufgeführt wird. In ungereinigtem Zustande mochte sie

1) Die Bitterstoffe etc. Erlangen 1861. S. 109.

immerhin „anfangs fade, dann süss, bitter und scharf“ schmecken, ist aber, wenn rein, geschmacklos.

Neuerdings kommt unter dem Namen Agaricin ein Präparat in den Handel, das als Mittel gegen hektische Nachtschweisse empfohlen wird. Nach dem vorhergehenden muss unter dieser Bezeichnung Agaricinsäure verstanden werden. Zwei Proben Agaricin, die ich von zwei angesehenen deutschen Firmen erhielt, erwiesen sich in der That als Agaricinsäure in nicht ganz reinem Zustande. Beide Präparate waren zwar frei von Harzen, enthielten aber einige Procente des oben erwähnten indifferenten, bei 272° schmelzenden Körpers und hinterliessen beim Verbrennen einen anorganischen Rückstand. Angesichts der bisherigen mangelhaften Kenntniss des „Agaricins“ scheint es mir übrigens noch zweifelhaft, ob zu den therapeutischen Versuchen stets identische Präparate verwandt wurden.

Dass der von Masing untersuchte Lärchenschwamm durch vorheriges Auskochen mit Wasser eines Theiles der Agaricinsäure beraubt sein musste, ist bereits erwähnt. Sein „weisses in Chloroform unlösliches Harz“ war ein Gemenge von Agaricinsäure und dem bei 271—272° schmelzenden, indifferenten Körper (oben mit A bezeichnet). Es geht dies aus seinen eignen Angaben hervor. Durch Krystallisation dieses weissen Harzes aus Eisessig erhielt er eine Substanz, die er selbst für identisch mit der Agaricinsäure hält (gef. im Mittel 63,74 Proc. C und 9,85 Proc. H). Ursprünglich dagegen waren 70,48 Proc. C und 11,03 Proc. H (im Mittel) gefunden, demnach lag offenbar ein Gemenge vor. Auch die Darstellungsweise und die angegebenen Eigenschaften stehen mit dieser Annahme in Einklang. Das „weisse in Chloroform lösliche Harz“ von Masing ist identisch mit dem oben angeführten amorphen Körper B.

Fasst man die Resultate der vorliegenden und der früheren Untersuchungen des Lärchenschwamms zusammen, so ergiebt sich, dass dem Pilze durch heissen Alkohol folgende Stoffe entzogen werden:

1) 16—18 Proc. Agaricinsäure, $C^{16}H^{30}O^5 + H^2O$, einer zweibasischen, dreiatomigen Säure. Schmp. 138—139°. Die zuerst von Fleury mit diesem Namen bezeichnete Säure ist identisch mit dem Laricin von Martius, im wesentlichen auch mit dem Agaricin von Schoonbroodt, wohl auch mit dem Pseudowachs von Tromms-

dorff. Sie bildet einen Theil des weissen, in Chloroform unlöslichen Harzes von Masing.

2) 3—5 Proc. eines indifferenten, wie es scheint alkoholartigen Körpers, der in Nadeln krystallisirt, bei 271—272° schmilzt und sublimirbar ist. Er bildet einen Theil des weissen, in Chloroform unlöslichen Harzes von Masing. Von den übrigen Autoren wird er nicht erwähnt.

3) 3—4 Proc. eines amorphen weissen Körpers, der sich aus den Lösungen gallertartig ausscheidet, von Masing als weisses, in Chloroform lösliches Harz bezeichnet. Er ist in den übrigen Arbeiten nicht berücksichtigt. Ob es eine einheitliche Substanz ist, steht nicht fest.

4) 25—30 Proc. eines amorphen rothen Harzgemenges von saurem Charakter, leichtlöslich in Alkohol und Aether, bitterschmeckend, den purgirend wirkenden Bestandtheil des Lärchenschwamms einschliessend. Es wird in allen Arbeiten übereinstimmend als Lärchenschwammharz oder als rothes Harz bezeichnet.

Schädlichkeit und Prüfung arsenhaltiger Tapeten und Farben.

Von E. Reichardt in Jena.

Die Untersuchungen der arsenhaltigen Tapeten und Farben hat zu sehr verschiedenen Vorschlägen geführt, welche sich theilweise jetzt schon als zu weit gehend erwiesen haben und erst ein weit grösseres Beweismaterial der Schädlichkeit voraussetzen sollten, ehe man mit so scharf einschneidenden Ermittelungen die gesammte Farbenindustrie belästigt.

Es ist zweifellos, dass sich eine grosse Reihe schädlicher, ja tödtlicher Wirkungen in Folge der Anwendung arsenhaltiger Farben aufzählen lässt und dass es ebenso Aufgabe der Gesundheitspflege ist, dieser Erfahrung Rechnung zu tragen. Die ursprünglich allein dastehende Verwendung des Scheele'schen Grüns zum Anstrich der Wand oder Färbung der Tapeten wurde schon frühzeitig als schädlich erwiesen und dennoch ist es zweifellos, wie auch schon Ulex hervorgehoben, dass dasselbe in trockenen Räumen ohne Gefahr ge-

braucht werden kann. Mir selbst ist ein Fall genau bekannt, wo in einem nach Süden gelegenen Hochparterre die Schlafkammer mit diesem Giftgrün nicht nur völlig gefärbt war, sondern auch, aus Liebhaberei zu der dem Auge angenehmen grünen Farbe, die Rouleaux mit derselben Farbe versehen waren. Hierin lebten und schliefen ein Paar Eheleute gegen 30 Jahre ohne jede Belästigung und Erkrankung, so dass ich nach dem erwiesenen Befunde nur den Rath geben konnte, ohne Anstand hier weiter zu schlafen! Die sehr ordentliche Familie hielt allerdings äusserst auf Reinhaltung und hatte den Tag über stets die Fenster geöffnet, um die Luft des Zimmers durch die reine des Gartens zu erneuern.

Mehrfache ähnliche, unschädliche Fälle habe ich weiter beobachtet, jedoch nicht mit der oben möglichen Genauigkeit verfolgen können.

Umgekehrt war ich auch in der Lage, Fälle von Arsenvergiftung untersuchen zu können, genau überwacht von ärztlicher Seite, welche durch einen sehr geringen Gehalt von Arsenik in Tapeten herrührten. Die mit Giftgrün nur sehr schwach versehene Tapete hatte in einem Zimmer schon über 20 Jahre ohne jegliche gesundheitsnachtheilige Wirkung die Wände bedeckt, als der Besitzer nach neuer Mode die Stube mit einfachem — arsenfreien — Grau, aus Kalk und Kohle gemischt, bestreichen liess. Es geschah dies im feuchten Herbste und der Raum selbst diente bis spät in die Nacht als Arbeitsstube. Bei der spätern Besichtigung war der dumpfe, etwas knoblauchartige Geruch derartiger Räume sehr gut bemerkbar; der betreffende Herr erkrankte langsam, es traten Lähmungserscheinungen auf, deren Ursprung ganz undeutbar schien und sehr spät kam man auf den Argwohn, welchen die Symptome der Krankheit vollständig bestätigten.

Auf meine Veranlassung wurde endlich der Urin zur Untersuchung gebracht und auf Arsen geprüft, wie ich es Bd. 217. S. 292 (1880) d. Zeitschr. angegeben habe.

Die Nachweisung des Arsens kam leider zu spät, der Kranke erlag einem plötzlich hinzutretenden Herzschlage; die Section brachte durchaus keinen weiteren Anhalt und bestätigte nur die schon erkannte Krankheitsursache.

Die betreffende Tapete war von weisslicher Farbe und hatte sehr entfernt weiss und grüne Blumen, wie Blätter; das Grün war Arsengrün.

Das Bedenklichste bei dieser Art von Vergiftungen ist die schleichende Wirkung und die oft deshalb unerkannt bleibende Ursache. Kopfschmerzen, betäubender Schlaf in derartig angegriffenen Räumen, Uebelkeit und dergleichen vielseitig zu deutende Erscheinungen treten auf und werden durch Ortswechsel bekämpft, aber die Ursache bleibt dunkel, namentlich häufig auch deshalb, weil man später die untere gifthaltende Farbe wieder übertüncht hat oder mit neuer, anderer Tapete überzogen!

In Folge der erwiesenen giftigen Wirkung dieses Arsenikgrüns unter so leicht eintretenden Verhältnissen können die Fälle der Unschädlichkeit nicht in Betracht kommen, sondern dieses leicht zersetzbare, wenn auch noch so schöne Grün ist eben als giftig zu be- und hier zu verurtheilen.

Ebenso ist es nothwendig, alle diejenigen Farben zu verbieten, welche mit Hülfe von Arsenik bereitet und nicht vollständig davon befreit werden. Schon früher (S. d. Zeitschr. 1875. Bd. 206. S. 533) habe ich auf eine rothe Farbe aufmerksam gemacht und weitere Erkundigungen ergaben, dass man bei der Farbenbereitung wiederholt beobachtet habe, dass die, wenn auch nur vorübergehende Einwirkung von Arsenik eine besonders erwünschte Erhöhung der Lebhaftigkeit der Farbe bewirke.

Der Entwurf des Gesetzes „betreffend den Verkehr mit Nahrungsmitteln, Genussmitteln und Gebrauchsgegenständen“ umfasst in § 12 die Strafbestimmungen:

„Mit Gefängniss, neben welchem auf Verlust der bürgerlichen Ehrenrechte erkannt werden kann, wird bestraft:

a) (Nahrungs- und Genussmittel)

b) „wer vorsätzlich Bekleidungsgegenstände, Spielwaaren, Tapeten, Ess-, Trink- oder Kochgeschirr oder Petroleum derart herstellt, dass der bestimmungsgemässe oder vorauszusehende Gebrauch dieser Gegenstände die menschliche Gesundheit zu beschädigen geeignet ist, ingleichen wer wissentlich solche Gegenstände verkauft, feilhält oder sonst in Verkehr bringt.“

„Der Versuch ist strafbar.“

„Ist durch die Handlung eine schwere Körperverletzung oder der Tod eines Menschen verursacht worden, so tritt Zuchthausstrafe bis zu fünf Jahren ein.“

Dieser Entwurf verbietet sehr richtig Bereitung und Verkauf und mildert nur bei letzterem durch den Zusatz, „wer wissentlich

verkauft." So wenig über die Schädlichkeit der arsenhaltigen Farben eine Meinungsverschiedenheit auftreten wird, so ist doch in den jüngst gepflogenen Verhandlungen des Reichstags hinsichtlich der Spielwaaren eingewendet worden, dass man Bleifarben, namentlich in Weiss, kaum entbehren könne und in den Reden, allerdings nicht von Fachmännern, sondern den Vertretern der Industriebezirke, sogar eine gewisse Unschädlichkeit derartiger Metallfarben angedeutet worden.

Die Schönheit und gewisse Eleganz einer Farbe können aber sicherlich nicht als Einwand betreffs der Nothwendigkeit des Zulasses Geltung erhalten, denn hier ist das Gebiet und Gebot der Gesundheitspflege allein maassgebend und wird bei Einführung solcher Bestimmungen gewiss auch alsbald Anlass sein, in anderen Ländern gleiche Verbote zu erlassen. Die chemische Industrie hat aber ferner ein so reichhaltiges Material an gänzlich unschädlichen Farbstoffen, dass es in kurzer Zeit gelingen wird, Ersatz zu bieten.

Hinsichtlich der arsenhaltigen Farben ist von Seiten der Chemiker versucht worden und theilweise schon mit behördlicher Verfügung unterstützt, bestimmten Anhalt bezüglich der Verurtheilung der Tapeten zu geben, welche sich nach der Fläche derselben richten soll. Diese Art der Ausführung würde möglicherweise zu einer Umgehung der gesetzlichen Bestimmung führen. Nicht die Tapete ist an sich zu verurtheilen, sondern die arsenhaltige Farbe; denn, soweit bekannt, ist die Unterlage der Tapete in den meisten Fällen arsenfrei, oder würde sie arsenhaltig sein, so würde ein sehr kleines Stückchen genügen, um den Beweis des Vorhandenseins zu erbringen.

Das schwedische Gesetz von 1880 schreibt vor, dass eine Waare als arsenhaltig angesehen werden soll, wenn aus einer Probe von 440 Quadratcentimetern Grösse von gedruckten Zeugen, Tapeten, Rouleaux und aus einer Probe von 220 Quadratcentimetern Grösse von gefärbten Zeugen ein schwarzer oder schwarzbrauner Arsenspiegel in einem Rohre von einem inneren Durchmesser von 1,5 — 2 mm. dargestellt werden kann.

Prof. Thoms[1] an der landwirthschaftlichen Versuchsstation zu Riga hat mit dem technischen Verein daselbst festgestellt, „dass als arsenhaltig eine Tapete zu bezeichnen sei, die aus 200 Quadrat-

1) Bericht der Versuchsstation. S. 176. Riga 1882.

centimetern einen undurchsichtigen Arsenspiegel liefert, wenn die Entwickelungsröhre im Minimum bis auf 3 mm. verengt ist. Als unschädlich sind alle diejenigen Tapeten zuzulassen, welche entweder keinen oder einen mehr oder weniger durchscheinenden Arsenspiegel aus 200 Quadratcentimetern liefern. Mit anderen Worten, ein Gehalt von 5 g. arseniger Säure pro 100 Quadratmeter Wandfläche wird als äusserste zulässige Grenze erklärt."

„Die Gasentwickelungsflasche soll mit einem doppelt durchbohrten paraffinirten Korkstopfen oder einem Kautschuk-Pfropfen, um möglichst gasdichten Schluss zu liefern, versehen sein."

Die Tapeten sollen mit reiner Salzsäure behandelt werden und diese dann zur Entwickelung des Gases mit reinem Zink dienen, wobei Dragendorff mit Recht einwendet, dass es richtiger sei, Salzsäure überhaupt zu meiden.

H. Fleck hat im Repertorium für analytische Chemie No. 2. 1883 eine Abhandlung über gleichen Gegenstand geliefert (siehe diese Zeitschr. 1883. S. 206), in welcher namentlich betont wird, dass bei genauen Arbeiten mit dem Apparate von Marsh es vor Allem darauf ankommt, die in Verwendung kommenden Reagentien stets vorauf zu prüfen und zwar in derselben zum Versuche später dienenden Menge, dass es ferner nöthig sei, nicht nur die Dauer des Versuches zu begrenzen, sondern auch den Gasstrom zu reguliren. Derselbe verlangt vor der Ausführung der analytischen Untersuchung zunächst zu prüfen „200 g. der 25procentigen Schwefelsäure mit 10 g. granulirtem Zink, unter Beifügung eines Stückchens Platinblech, und in einem anderen Versuche 20 g. Salpetersäure, nach vorheriger Verdunstung mit 100 g. reiner Schwefelsäure im Marsh'schen Apparate und hat diese Reagentien als relativ rein zu beurtheilen, wenn bei einem Gasstrome von höchstens 200 C.C. in 3 Minuten bei Zimmertemperatur und während einer halbstündigen Gasentwickelung in einem schwerschmelzbaren Glasrohre von 2 mm. Durchmesser bei gleichlangem Glühen desselben ein Arsenspiegel nicht zum Vorschein kommt."

„Hat man sich auf diese Weise von der relativen Reinheit der anzuwendenden Reagentien überzeugt, so exponirt man nun die Objecte in der eben geschilderten Weise dem Einflusse von 50 bis 100 g. der geprüften Schwefelsäure, filtrirt nach 18—24stündiger Digestion von den unlöslich gebliebenen Gewebselementen ab, wäscht letztere gut aus und verdampft, sobald gleichzeitig Salpetersäure

Anwendung erfahren hatte, sonst nicht, die Lösungen in einer Porzellanschaale bis zur völligen Verflüchtigung der letzteren und bringt nun das Volumen der Flüssigkeit auf 20 C. C.“

„Gleichzeitig bereitet man sich den Marsh'schen Apparat entsprechend vor, indem man 10 g. Zink, welches wie vorher geschildert geprüft, mit 20 C. C. der erkalteten Farblösung von den Objecten übergiesst und nun das Gas, unter Einhaltung von Vorsichtsmaassregeln zur Verhütung von Knallgasentzündungen, durch das an einer Stelle glühend gemachte Glasrohr leitet. Tritt nach halbstündiger Gasentwickelung (1 L. Gas in 15 Minuten) ein Arsenikspiegel auf, so verwendet man von der sauren Farbstofflösung den Rest von 180 C. C. zur quantitativen Bestimmung des Giftes.“

„War ein Arsenspiegel nicht zu beobachten, so fügt man weitere 20 C. C. der Flüssigkeit zu dem Apparate und wiederholt dies von halber zu halber Stunde, bis entweder ein Arsenspiegel sichtbar wird, oder bis succesive alle Flüssigkeit verbraucht und hierdurch deren Reinheit von Arsenikgehalt festgestellt ist.“

Fleck macht ferner darauf aufmerksam, dass in den meisten Fällen eine 25procent. Schwefelsäure genügen würde, die arsenhaltige Farbe zu lösen, weil dieselbe während 18—24stündiger Einwirkung bei 50 – 60° C. (auf gefärbte oder bedruckte Gewebe, Tapeten, Rouleaux, Papiere u. s. w.) nicht nur die meisten Farben und Arsenikverbindungen löst, sondern auch die animalische oder vegetabilische Fasersubstanz derartig aufschliesst, dass ein Verbleiben von Arsenik in denselben unmöglich ist und in keinem Falle festgestellt werden konnte. Sollten aber, was indessen nur höchst selten der Fall, noch Farbenreste auf dem Objecte zu erkennen sein, so genügt der Zusatz von 3—5 g. reiner Salpetersäure von 1,24 spec. Gew. auf 100 g. 25procent. Schwefelsäure, um bei genannter Temperatur und Digestionsdauer die Zersetzung und Lösung der Farben, sowie die Aufschliessung des Faserstoffes vollständigst durchzuführen und die Lösung alles Arseniks sicher zu stellen.“

Dieser Empfehlung stimme auch ich gern bei und bestätige die meist völlig ausreichende Anwendung der Schwefelsäure von 25 %.

Noch leichter löst in den meisten Fällen 5—6fach verdünnte Salzsäure die Farbstoffe auf und kann ohne jedes Bedenken Verwendung finden, sobald man statt des Apparates von Marsh die von mir empfohlene Einleitung in stark salpetersaure Silberlösung vornimmt (s. d. Zeitschr. 1880. Bd. 217. S. 1 u. f.).

Thoms stellt sich als ausführenden Chemiker einen Vorstand eines technisch-chemischen Laboratoriums vor oder einer Versuchsstation, d. h. also einen ausgebildeten und geübten Chemiker und in der That halte ich dafür, dass diese Verschärfung und genauere Feststellung der Prüfung auf Arsen sich mehr auf etwaige Spuren bezieht, sonst würden alle diese Vorsichtsmaassregeln die einzelnen Versuche nur erschweren und in den meisten Fällen zur Unterlassung der sonst so leichten und sicheren Prüfung auf Arsen führen.

Es handelt sich, wie das Gesetz ausdrücklich sagt, um arsenhaltige Farben oder mit Arsen bereitete und kann demnach weder ein gemessenes Stück Zeug oder Tapete genügen, sondern nur eine sachverständige Aufsuchung und Untersuchung der Farben, welche dann stets mehr als solche Spuren Arsen ergeben werden! In dem einen schon oben besprochenen Falle von giftig wirkender Tapete war die arsenhaltige Farbe nur in ganz vereinzelten Punkten, weit aus einander liegend, als feuriger und belebender Farbenschmuck angebracht und gerade jetzt werden derartig nur stellenweise angebrachte, sehr hervorstechende Farben beliebt.

Die einfache Feststellung des Arsengehaltes genügt mir jedoch auch nicht und namentlich nicht eine so beliebte dictatorische Aussprache stark arsenhaltig, arsenhaltig, schon deshalb nicht, weil die gesetzlich festgestellten hohen Strafen es unbedingt verlangen, motivirte, ausführliche Gutachten zu geben, wie sie namentlich auch Fleck wiederholt als dringend nothwendig bezeichnet hat.

Ueber die giftige Wirkung der arsenhaltigen natürlich vorkommenden Ockerfarben ist noch nichts bekannt. Man weiss, dass hier die Arsensäure gleich der Phosphorsäure gebunden vorkommt und in sehr inniger, chemischer Verbindung, man weiss, dass man Eisenoxyd als Gegenmittel gegen arsenige Säure verwendet, um dieselbe unlöslich abzuscheiden. Nun ist wiederholt vorgekommen, dass man z. B. in Schweden diese natürlichen Ockerfarben mit Spuren von Arsengehalt verworfen hat, mit welchem Rechte wissenschaftlich zu begründen, dürfte sehr fraglich sein und dennoch schliesst ein derartiges Urtheil die bei Weitem grösste Menge der natürlich vorkommenden ockerigen Erdfarben aus; es kommt nur darauf an, grössere Mengen dieser Eisenoxydhydrate zu prüfen und man wird stets Arsenik finden oder, wie Ulex gethan, auch in den schwedischen Zündhölzchen nachweisen.

In erster Linie tritt an jeden, practischen Chemiker die Aufgabe heran, dem Vorkommen des Arsens in allen Farben grössere Aufmerksamkeit zuzuwenden und namentlich die Untersuchungen dahin auszudehnen, womöglich festzustellen, ob arsenige oder Arsensäure vorhanden ist, ob die Bindung eine sehr innige oder lockere u. s. w. Derartige aufmerksame Untersuchungen sind in dieser noch dunklen Lage und Frage sehr erwünscht.

Sodann ist zu unterscheiden, die Nachweisung arsenhaltiger Farben in bekannter und leichter Weise, wo der Knoblauchsgeruch, die Abscheidung durch Analyse, Nachweisung nach Marsh jedem Apotheker so geläufig sein müssen, dass Streitigkeiten kaum vorkommen können, sobald man eben die Farben sucht und findet. Sollten streitige Fälle dennoch auftauchen, so entscheidet die Mengenbestimmung des Arsens nach ebenfalls bekannter Weise.

Die schwierigeren Fälle werden demnach erst bei der Untersuchung auf kleinste Mengen Arsen eintreten, für welche ich schon früher die besondere Methode mit stark salpetersäurehaltiger Silberlösung veröffentlichte (s. oben) und mit zahlreichen Belegen versah. Hierbei ist jedoch nochmals darauf hinzuweisen, dass durch Abscheidung und Aufsuchung der bestimmten arsenhaltigen Farben oft wesentliche Erleichterung der Untersuchung erlangt werden kann.

Gerade für diese Bestimmungen in kleinster Menge hat die Prüfung nach Marsh mancherlei Bedenken, welche Fleck durch Regulirung des Gasstromes, vorherige Untersuchung von grösseren Mengen der Reagentien, bekannte Vorsicht wegen Auftreten von Knallgas zu ermässigen sucht, aber die Ausführung auch wesentlich erschwert. So leicht eine Regulirung des Gasstromes dem Geübten sein kann, so schwer fällt sie vielleicht den Ungeübteren, nur hier und da einmal mit derartigen Untersuchungen Beschäftigten und wie manche gewissenhafteste Prüfung auf Arsen endete mit der geräuschvollen Zertrümmerung des Marsh'schen Apparates durch Knallgas?

Die Einleitung des Wasserstoffgases in Silberlösung ist aber nicht nur qualitativ gleich genau, wie die Probe nach Marsh, sondern kann sofort zur quantitativen Bestimmung dienen und gestattet hierbei selbst noch die Ermittelung von 0,001 g. As^2O^3. Die Vortheile dieser Art Prüfung sind für die vorliegenden Zwecke noch mannigfaltiger. Während bei der Probe nach Marsh Salzsäure zu vermeiden ist, da wiederholt Zinkanflüge für Arsenspiegel angesehen

wurden, stört sie die Reaction mit Silberlösung in keiner Weise, da die überschüssige Salpetersäure in letzterer eine derartige Abscheidung unmöglich macht, ebensowenig würde mitübergerissene Salzsäure hindernd eintreten, da diese sofort sichtbar als Chlorsilber abgeschieden wird. Endlich wird aber weit weniger von Zink verbraucht und ebenso von Säure, wodurch die Bestimmung abermals an Genauigkeit gewinnt, der Verbrauch der Säure ist allerdings meist von der zu behandelnden Farbe abhängig. Man könnte beispielsweise sofort die ganze Menge der zur Lösung verwendeten Salz- oder Schwefelsäure in ein Entwickelungsgefäss geben, wenige Stückchen Zink zufügen und nun das Gas durch die am betreffenden Orte beschriebene Silberlösung streichen lassen. Fast übereinstimmend in Farbe und Art des Arsenspiegels tritt bei Spuren von Arsen eine spiegelnde Ablagerung von Silber an der Einmündung der Gasleitungsröhre in die erste Silberlösung auf, aber Mengen von $^1/_{10}$ Millig. As^2O^3 geben schon reichliche Abscheidung und 0,001 g. und weniger können sehr leicht durch Brom oxydirt und als Magnesiumpyroarseniat bestimmt werden.

Diese Art qualitative und quantitative Bestimmung des Arsen macht die Ausdrücke stark arsenhaltig u. s. w. völlig überflüssig; man kann jetzt mit grösster Genauigkeit auch kleinste Mengen Arsen der Menge nach ermitteln und in Zahlenwerthen vorführen, ohne jede grössere Mühe; im Weiteren verweise ich auf meine Veröffentlichung in dieser Zeitschrift 1880. Bd. 217. S. 1.

Für die Aufklärung des Vorkommens des Arsens in den Farben und die Art der Bindung desselben sind noch zahlreiche Untersuchungen nothwendig und ein reiches Feld dankbarer und wichtiger Arbeiten ist auch hier dem Suchenden geboten.

Ueber Cinchocerotin.

Von A. Helms aus Horsens in Dänemark.

Mittheilung aus dem pharmaceutischen Institute der Universität Strassburg.

Unter dem Namen Cinchocerotin hatte Kerner 1859 und 1862 bei den Weltausstellungen in Paris und London einen von ihm aufgefundenen Bestandtheil der Chinarinden vorgeführt. Die Probe

desselben, welche mir Herr Prof. Flückiger zur Untersuchung übergab, war in der Zimmer'schen Chininfabrik in Frankfurt a/M. gewonnen und demselben durch Herrn Dr. Kerner gütigst überlassen worden.

Ueber die Darstellung des Cinchocerotins theilte der Letztere Folgendes mit:

„Flache südamerikanische Calisayarinde wurde mit Kalkmilch getrocknet, mit Alkohol ausgekocht und abgekühlt. Die Abkühlung erfolgte in kupfernen Röhren, durch welche die Auflösung langsam geführt wurde. Nach 6 bis 9 Monaten waren dieselben mit dem rohen Cinchocerotin incrustirt."

Das rohe Cinchocerotin ist eine braune Masse, aus welcher zwei verschiedene Bestandtheile dargestellt werden können, nämlich ein in Alkohol leicht löslicher, krystallinischer, weisser Körper und in weit geringerer Menge, eine in Alkohol schwer lösliche, weissgelbe Substanz.

Die letztere löst sich gleichfalls schwer in Aether, Chloroform, Benzol und leicht flüchtigem Petroleum, löst sich dagegen leichter in kochendem Amylalkohol und Xylol, aus welchen Lösungen sie sich beim Erkalten amorph ausscheidet. Sie wird bei 230° zersetzt, ohne zu schmelzen und bildet beim Erhitzen mit Eisessig eine in Alkohol, Aether und Petroleum (60° Siedepunkt) leicht lösliche, weisse, krystallinische Säure, welche bei 54° schmilzt. Diese Säure bildet schwerlösliche Baryt-, Blei- und Kalksalze, lösliche Alkalisalze. Weitere Versuche konnten damit nicht angestellt werden, weil das Material nur in kleinen Mengen vorhanden war, und das Cinchocerotin überhaupt bei dem jetzigen Fabrikbetriebe nicht mehr erhalten wird.

Die zuerst erwähnte krystallisirende Substanz, welcher der Name Cinchocerotin verbleiben mag, bildet weisse, sehr leichte, krystallinische Schuppen, die, auf Platinblech erhitzt, ohne besonders auffallenden Geruch verbrennen.

Der Schmelzpunkt liegt bei 130°. Stärker erhitzt sublimirt es theilweise unter Zersetzung. Erhitzt man das Cinchocerotin jedoch im Kohlensäurestrome vorsichtig, so sublimirt es unzersetzt.

Es löst sich leicht in Aether, Chloroform und Alkohol, löst sich nicht beim Kochen mit Wasser, Salzsäure, verdünnter Schwefelsäure und Eisessig. Beim Kochen mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium oder mit Natronlauge wird es nicht angegriffen, auch nicht

von alkoholischem Natron. Mit concentrirter Schwefelsäure gibt das Cinchocerotin eine rothbraune Lösung.

Es wird von Salpetersäure beim Erwärmen angegriffen, indem sich ein unter 100° schmelzender, gelber, harzähnlicher Körper ausscheidet. In rauchender Salpetersäure löst sich das Cinchocerotin und wird durch Zusatz von Wasser wieder niedergeschlagen. Der ausgefällte gelbe Körper löst sich in einer heissen Lösung von Natriumcarbonat und wird durch Säure wieder grösstentheils ausgefällt. Der Niederschlag ist gelb, enthält Stickstoff, löst sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, krystallisirt aber aus diesen Lösungen nicht.

Das Cinchocerotin wird, in Chloroform gelöst, von Brom angegriffen. Es bildet sich ein bromhaltiger, brauner, schmieriger Körper, der sich in Alkohol und Aether löst, aus diesen Lösungen aber nicht krystallisirt.

Mit Essigsäureanhydrid gekocht, löst sich das Cinchocerotin und scheidet sich beim Erkalten wieder unverändert aus.

Mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat 4 Stunden in einem geschlossenen Rohre auf 150° erhitzt, verändert es sich nur sehr wenig. Das muthmaassliche Reactionsproduct wurde mit Wasser ausgeschieden, ausgewaschen, in Alkohol gelöst und krystallisirt. Die vier ersten Fractionen waren weiss, der Schmelzpunkt lag zwischen 128 und 130°. Die Mutterlauge war gelb und hinterliess nach dem Verdunsten eine kleine Menge einer gelben schmierigen Substanz. Die weissen Krystalle wurden mit Magnesia gekocht, das Filtrat enthielt kein Magnesiumacetat. Das Cinchocerotin war also fast völlig unverändert und nicht acetylirt.

Mit schmelzendem Kalihydrat wird das Cinchocerotin gelb, mischt sich aber nicht damit. Stärker erhitzt verdampft es theilweise unter Zersetzung. Wird die gelbe Schmelze in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure neutralisirt, so bleibt die Flüssigkeit klar; die Lösung ist schwach gelb. Mit Aether geschüttelt wird sie farblos, indem der Aether die Farbe aufnimmt. Nach dem freiwilligen Verdunsten des Aethers schied sich eine sehr kleine Menge gelber Krystalle aus. Diese gaben mit einer verdünnten Lösung von Eisenchlorid eine schwach violette Färbung. Hiernach ist anzunehmen, dass sich eine Spur eines aromatischen Zersetzungsproductes gebildet habe.

Die Verbrennug des Cinchocerotins gab folgende Resultate:

	Gefunden.	
	1.	2.
C	80,15	79,99 %.
H	11,90	12,17 -
O	7,95	7,84 -

Berechnet für die Formel $C^{27}H^{48}O^{2}$:

C	80,20 %.
H	11,88 -
O	7,92 -

Als die Substanz mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure gemischt wurde, trat sofort eine starke Einwirkung ein. Das Gemisch wurde zwei Tage am Rückflusskühler gekocht; es bildete sich eine grüne Flüssigkeit und ein grüner Niederschlag. Die Flüssigkeit wurde abfiltrirt und der Destillation unterworfen. Das Destillat reagirte sauer und hatte einen deutlichen Geruch nach flüchtigen fetten Säuren, von welchen auch Essigsäure und Buttersäure nachgewiesen wurden.

Der grüne Niederschlag gab mit Natronlauge eine gelbe Lösung und einen Rückstand von Chromoxyd. Die erstere lieferte nach dem Ansäuern einen gelblichen Niederschlag, welcher, ausgewaschen und in Alkohol gelöst, sauer reagirte. Beim Verdunsten der Lösung bildeten sich kleine warzenförmige Krystalle, welche als Cinchocerotinsäure bezeichnet werden mögen. Nach zweimaliger Umkrystallisation schmolzen dieselben bei 72°. Die Verbrennung ergab folgende Zahlen:

	Gefunden.
C	68,75 %.
H	12,84 -
O	18,41 -

Berechnet für die Formel $C^{10}H^{22}O^{2}$:

C	68,96 %.
H	12,64 -
O	18,39 -

Die Säure, mit Natronlauge genau neutralisirt, lieferte mit Bleiacetat und Calciumacetat amorphe Niederschläge. Der Calciumniederschlag, welcher nur aus einer nicht völlig reinen. etwas gelblichen Säure dargestellt werden konnte, da das Material nicht weiter

reichte, gab 10,76 % CaO. Das Salz wird danach vielleicht als $C^{28}H^{64}O^{2}\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}\!>Ca$ aufzufassen sein.

Aus den obigen Resultaten geht hervor, dass das Cinchocerotin kein Wachs oder Fett ist. Es besitzt jedenfalls ein sehr hohes Moleculargewicht, wie man aus dem Verhalten der Cinchocerotinsäure schliessen kann, so dass wohl die einfache Formel $C^{27}H^{48}O^{2}$ kaum der Moleculargrösse des Cinchocerotins entsprechen dürfte. Seinen Eigenschaften und seinem Vorkommen nach zu schliessen, gehört es wahrscheinlich in die Nähe des Betulins und Cerins.

Zuletzt fühle ich mich verpflichtet, Herrn Professor Flückiger für die Freundlichkeit zu danken, mit welcher er mich bei Ausführung dieser Untersuchung unterstützt hat.

Ueber Carvol.

Von A. Beyer aus Copenhagen.

Mittheilung aus dem pharmaceutischen Institut der Universität Strassburg.

Wir kennen bis jetzt nur drei Pflanzen, welche Carvol enthalten: diejenige des Kümmels, den Dill und die Krauseminze.

Aus Gladstone's Untersuchungen[1] hatte sich ergeben, dass die physikalischen, hauptsächlich die optischen Eigenschaften des Dillcarvols mit denen des Kümmelcarvols beinahe übereinstimmen. Ferner zeigte Prof. Flückiger,[2] dass das Carvol des Oeles von Mentha crispa, der deutschen Krauseminze, die Polarisationsebene des Lichtes nach links ablenkt und zwar vermuthlich eben so stark, wie das in entgegengesetztem Sinne drehende Kümmelcarvol, da Gladstone für das Carvol von Mentha viridis eine ähnliche Beobachtung gemacht hatte. Es schien deshalb nicht überflüssig, die drei Carvole nochmals sorgfältig in optischer Hinsicht zu vergleichen.

Da die Schwefelwasserstoffverbindungen derselben bisher nicht optisch geprüft waren, so wurden diese ebenfalls mit in das Bereich der Untersuchung gezogen. Zugleich seien einige Versuche mitgetheilt, welche angestellt wurden, um die völlige chemische Iden-

1) Journal of the chemical. Soc. X. (1872) 1.

2) Berichte d. Deutschen chem. Gesellsch. 1876. 468.

tität des Krauseminzcarvols mit den rechts drehenden Carvolen darzuthun.

Das Material, welches zur Verwendung stand, war theilweise schon durch fractionirte Destillation möglichst an Carvol bereichertes Oel, welches in zuverlässigster Weise nach Angabe von Prof. Flückiger in der Fabrik von Schimmel & Co. in Leipzig dargestellt worden war.

Wir benutzten von:

Kümmelöl eine Fraction, die bei 223°
deutschem Krauseminzöl - - 215—230°
und eine - - - 200—215° siedete
Dillöl, das rohe Oel.

Zuerst wurde aus allen Oelen die Schwefelwasserstoffverbindung $(C^{10}H^{14}O)^2SH^2$ dargestellt, indem die Oele mit $^1/_4$ Vol. Weingeist verdünnt, mit Schwefelwasserstoff gesättigt und mit einer nicht allzu kleinen Menge wässrigen Ammoniaks versetzt wurde. Man braucht etwa 15 bis 20 g. Ammoniakflüssigkeit von 0,96 spec. Gew. auf 400 g. Oel, um die ganze Menge der Verbindung zum Auskrystallisiren zu bringen. Wenn man zu wenig Ammon angewandt hat, so verwandelt sich nicht alles Carvol in die Schwefelwasserstoffverbindung.

Die ausgeschiedenen Krystalle wurden mit kaltem Alkohol gut gewaschen und aus einer Mischung von 3 Theilen Chloroform und 1 Theil Alkohol umkrystallisirt, da wir die von anderen Autoren benutzte Methode des Umkrystallisirens aus Alkohol wegen der Schwerlöslichkeit der Verbindung in kaltem Alkohol unzweckmässig fanden.

Die Ausbeute an Schwefelwasserstoffsäure betrug aus dem

Kümmelöl 88 %.
Dillöl 40 -
Krauseminzöl, Fraction 215—230: 50 %.
- - 200—215: 30 -

Es verdient hier erwähnt zu werden, dass deutsches Krauseminzöl mehr Carvol enthält als das amerikanische Spearmintöl. Wie Flückiger fand, gab von Schimmel & Co. dargestelltes rohes deutsches Krauseminzöl, welches bei 50 mm. Rohrlänge einen Ablenkungswinkel von — 21,4° zeigte, eine Ausbeute von 56 %, während das amerikanische Spearmintöl, welches bei 50 mm. eine Ablenkung von — 18,2° zeigte, nur 35,5 % lieferte.

Die Krystalle der verschiedenen Schwefelwasserstoffcarvole zeigten nun folgende Eigenschaften:

Schmelzpunkt: 187° C. für alle drei Carvolverbindungen.

Die spec. Drehung: Es wurde eine 10 %haltige Lösung der Krystalle in Chloroform untersucht; die Ablenkung und das spec. Gewicht wurde bei 20° bestimmt, das spec. Gewicht war auf Wasser von 4° bezogen und die Wägung auf dem luftleeren Raum reducirt:

(α)D betrug so für das Schwefelwasserstoffcarvol des

Kümmelöls	+ 5,53
Dillöls	+ 5,44
Krauseminzöls	— 5,55.

Bezüglich der krystallographischen Verhältnisse sind wir durch die Freundlichkeit des Herrn Prof. Arzruni in den Stand gesetzt, die Resultate der von Herrn Bärwald ausgeführten Messungen [1] anzuführen:

Schwefelwasserstoffcarvol des Kümmelöls.

Krystallsystem: monosymmetrisch

a : b : c = 0,9654 : 1 : 1,0530

β = 85° 1.

Beobachtete Formen: 100 : 010; 001, 110, 101.

Tafelförmig nach 001.

	Beobachtet.	Berechnet.
100.110	= 43° 53	—
001.100	= 85° 1	—
001.101	= 50° 12	—
110.010	= 46° 9	46° 7
101.100	= 44° 46	44° 47
110.001	= 86° 21	86° 24.

Sehr vollkommen spaltbar nach 001 und nach 100. Optische Axeebene, Symmetrieebene: Durch 001 eine Axe sichtbar.

Schwefelwasserstoffcarvol des Krauseminzöles.

Krystallsystem: monosymmetrisch

a : b : c = 0,9654 : 1 : 1,0423

β = 85° 3.

1) Derselbe wird die Messungen in Groth's Zeitschrift für Krystallographie ausführlicher mittheilen.

Beobachtete Formen 100, 010, 001, 110, 101. Wasserhelle, glasglänzende, nach 001 tafelförmige Krytalle.

	Beobachtet	Berechnet
100.110	= 43° 63	—
001.100	= 85° 3	—
001.101	= 49° 52	—
101.100	= 45° 5	45° 5
110.110	= 92° 18	92° 14
110.010	= 46° 9	46° 7
001.110	= 86° 12	86° 26
101.110	= 59° 23	59° 24½.

Sehr vollkommen spaltbar nach 001 und nach 110. Optische Axeebene Symmetrieebene. In physikalischer Beziehung vollkommen identisch mit dem Schwefelwasserstoffcarvol aus Rechts-Carvol. Auch in krystallographischer Hinsicht sind keine Unterschiede wahrnehmbar.

Die Krystalle lösen sich in:

kaltem Alkohol	140 Th.
siedendem -	32 -
- Benzol	9—10 -
- Chloroform	3—4 -

Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die weingeistige Lösung der Krystalle erhielten wir von allen drei Verbindungen amorphes Thiocarvol $(C^{10}H^{14}S)^2SH^2$.

Aus den Schwefelwasserstoffverbindungen wurden die Carvole hergestellt, indem wir 3 Theile Krystalle in einer kalten Lösung von 1 Theil Kalihydrat und 20 Theilen Alkohol lösten, 3 bis 4 Stunden kalt stehen liessen und das Carvol durch Zusatz der 10fachen Menge des Alkohols an kaltem Wasser ausschieden. Die Ausbeute betrug so nur 60—70%.

Durch Eindampfen der Mutterlauge liess sich kein Carvol weiter gewinnen.

Die ausgeschiedenen Carvole wurden mit Chlorcalcium sorgfältig getrocknet und zeigten dann folgende Eigenschaften:

Siedepunkt.

Kümmel-Carvol	224°
Dill -	224°
Krauseminz -	223—224°.

Spec. Gew. bei 20° bezogen auf Wasser von 4° Wägung reducirt auf luftleeren Raum:

Kümmel-Carvol	0,9598
Dill -	0,959
Krauseminz -	0,9593.

Die spec. Drehung der Flüssigkeiten bei 2° (α)D für:

Kümmel-Cavol	+ 62,07
Dill -	+ 62,32
Krauseminz -	— 62,46.

Wir finden also hier wie bei den Schwefelwasserstoffverbindungen die erwartete Uebereinstimmung der physikalischen Eigenschaften, mit Ausnahme des Sinnes der Drehung des Krauseminzcarvols.

Schliesslich wurden aus dem Krauseminzöl nach der Methode von Schweizer[1] mittelst Metaphosphorsäure das Carvacrol dargestellt. Da dieselbe auf die Fraction des Oeles von 215 bis 230° ziemlich energisch einwirkte, so wurde nur $^1/_{15}$ des Gewichtes des Oeles an Metaphosphorsäure zugesetzt, zu dem abdestillirten Producte nach und nach mehr Phosphorsäure und Oel zugegeben, und das Zurückgiessen und Erhitzen wiederholt, bis das Oel grösstentheils in Carvacrol verwandelt war. Das rohe Carvacrol wurde in 20%tiger wässriger Kalilauge gelöst, die Lösung filtrirt, mit Schwefelsäure zersetzt und das Carvacrol mit Chlorcalcium getrocknet. Es zeigte folgende Eigenschaften:

Erstarrungspunkt — 20° (deutlich krystallisirt!)
Siedepunkt 230—231°.
Spec. Gew. (bei 20° auf 4° in luftleeren Raum reducirt) 0,9757
Drehung: O.

Bei der Verbrennung des mit gepulvertem Kupferoxyd gemischten Carvacrols im Sauerstoffstrom (es ist ziemlich schwer verbrennlich) erhielten wir folgende Zahlen:

		Berechnet nach der Formel $C^{10}H^{14}O$	
C	80,1 %	C	80,00 %.
H	9,5 -	H	9,33 -

Ferner wurde eine Carvacrolsulfonsäure in der Weise dargestellt, dass gleiche Volumina Carvacrol und englische Schwefelsäure in einem

1) Schweizer, Journ. f. pr. Chemie. Bd. 24. S. 267.

geschlossenen Glase einen Tag über verweilten. Die mit wenig Wasser verdünnte Lösung wurde mit Barythydrat gesättigt und hierauf durch Einleiten von Kohlensäure von überschüssigem Baryum befreit. Aus der eingedampften und über Schwefelsäure gestellten Lösung krystallisirte das carvacrolsulfonsaure Baryum in schönen Nadeln. Nach diesen Erfahrungen ist es sicher, dass das Carvacrol aus dem Links-Carvol identisch ist, mit dem aus den rechts drehenden Carvacrolen dargestellten.

Von dem Krauseminzöl haben wir als Nebenproduct einen Kohlenwasserstoff gewonnen, dessen Siedepunkt zwischen 168° und 171° liegt. Weil wir zu wenig Substanz hatten, konnten wir den Kohlenwasserstoff nicht völlig rein bekommen; dass diese Fraction aber ein Terpen ist, geht daraus hervor, dass wir schon von einer Fraction des rohen Oeles zwischen 180° und 200°, welcher weniger Terpen enthalten musste, Terpinkrystalle erhielten. Die Fraction 168°—171° drehte bei 25 mm. 6,9 links und gab bei Verbrennung die Zahlen

C	82,9 %
H	10,9 -

woraus hervorgeht, dass dieselbe noch einen sauerstoffhaltigen Antheil enthalten müsste.

Schliesslich ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Flückiger, welcher mich zu dieser Arbeit angeregt hat, meinen besten Dank für die liebenswürdige Unterstützung desselben auszusprechen.

B. Monatsbericht.

Ueber das Verhältniss zwischen Glycerin und Alkohol im Weine. — Aus den Analysen einer grossen Anzahl von reinen Naturweinen gewann E. Borgmann die Ueberzeugung, dass der Glyceringehalt der Weine dem Alkoholgehalt gegenüber (wie es sich in dieser Beziehung beim Bier verhält, vergl. Archiv, Märzheft) nur in gewissen Grenzen schwankt, und da die Frage, in welchen Grenzen solche Schwankungen stattfinden, bei Beurtheilung von Weinen von Wichtigkeit ist, unternahm Verf. eine Reihe von Versuchen, um fest-

zustellen, welchen Einfluss die verschiedene Zusammensetzung der der Gährung unterworfenen Moste auf das Verhältniss zwischen Alkohol und Glycerin in den Weinen hat.

Zu diesem Zwecke liess er einerseits reinen Most ohne jeden Zusatz vergähren und versetzte anderseits denselben Most mit wechselnden Mengen von Rohrzucker allein und mit Rohrzucker und Wasser. Nach beendigter Gährung untersuchte er die so erhaltenen Weine und es ergab sich, dass der Glyceringehalt auf 100 Thle. Alkohol berechnet nie weniger als 7,81 Thle. beträgt. Wenn auch der Verlauf der Gährung nicht ganz ohne Einfluss auf die sich bildende Glycerinmenge ist, so bewegt sich die Schwankung doch in sehr engen Grenzen und die Annahme erscheint völlig berechtigt, dass ein Wein, dessen Analyse einen geringeren Gehalt an Glycerin dem Alkoholgehalt gegenüber als 7 : 100 aufweist, als mit Alkohol versetzt zu betrachten ist. *(Zeitschr. anal. Chem. XXII. 1.)* *G. H.*

Ueber die Dauer der spektralanalytischen Reaction von Kohlenoxyd hatte E. Salfeld in Folge einer sehr schweren Vergiftung durch Kohlenoxydgas Gelegenheit, sehr interessante Versuche anzustellen. In dem Aderlassblute eines der vermeintlichen Todten war das Kohlenoxyd sowohl auf chemischem Wege, wie auch mittels Spektralapparat nachzuweisen; nach 14 Tagen und nach 4 Wochen wurden nach der Reduction des Blutes mit Schwefelammonium noch immer zwei Linien vor dem Apparate wahrgenommen, und erst nach 2 Monaten war es nicht mehr möglich, das Kohlenoxyd nachzuweisen. *(Repertor. anal. Chem. 1883. No. 3.)* *G. H.*

Zur Prüfung des Copaivabalsams. — Der dickflüssige, in Deutschland officinelle Maracaibobalsam zeigt gegen 90procent. Weingeist ein besonderes Verhalten, durch welches nicht nur seine gute Beschaffenheit, sondern auch fast jede der möglichen Verfälschungen erkannt werden kann.

Der genannte Balsam giebt mit 1 und oft mit 2 Vol. des 90proc. Weingeistes eine klare Mischung. Setzt man derselben zwei oder drei weitere Vol. desselben Weingeistes hinzu, so erscheint nach dem Umschütteln die Mischung sehr trübe, bis fast milchig trübe. Wird nun ein zu prüfender Balsam mit $1^1/_2$ Vol. Weingeist von 90 Proc. gemischt, so muss eine klare Lösung resultiren. Ist sie trübe, so können als Verfälschungen vorliegen: Harzöl, Colophon, Gurjunbalsam, fettes Oel. Fällt die Mischung klar aus, so verdünnt man sie mit ihrem gleichen oder anderthalbfachen Vol. 90proc. Weingeist. Echter Balsam muss sehr trübe dadurch werden, wird er aber nicht trübe oder nur so weit trübe, dass die Durchsichtigkeit in der 1 Ctm. dicken Schicht nicht gehindert ist, die Mischung also unbedeutend trübe erscheint, so liegen Verunreinigun-

gen mit Ricinusöl, Terpenthin oder Terpenthinöl vor. Nur Sassafrasöl stört das Verhalten des Copaivabalsams gegen 90proc. Weingeist in keiner Weise. *(Pharm. Centralh., 1883, No. 10.)* *G. H.*

Ist Ameisensäure ein Bestandtheil des Rums? — Ein nachweislich ächter Jamaika-Rum war vom Käufer zur Verfügung gestellt worden, weil ein Chemiker in demselben Ameisensäure gefunden und er ihn deshalb für ein Kunstproduct erklärt hatte. E. List nahm hieraus Veranlassung, eine Anzahl Rums, von vertrauenswerthen Häusern herstammend, zu untersuchen und konnte in sämmtlichen Sorten Ameisensäure z. Th. in ziemlich grossen Mengen nachweisen. Man muss sonach annehmen, dass Ameisensäure, als Product der Gährung der Rohrzuckermelasse, einen normalen Bestandtheil des Rums bildet.

Der Nachweis derselben geschah in der Weise, dass der Rum mit Natronlauge vorsichtig neutralisirt, die Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und unter Zusatz kleiner Mengen verdünnter Schwefelsäure im luftverdünnten Raume destillirt wurde; die übergehende Flüssigkeit war wasserhell und reducirte Silberlösung sehr stark. *(Repert. anal. Chem., 1883, No. 3.)* *G. H.*

Zur Reingewinnung des Morphiums bei gerichtlichen Untersuchungen schlägt E. Scheibe für alle solche Fälle, in denen es sich um die Abscheidung geringer Mengen und so weit von färbenden Stoffen befreiten Morphiums handelt, dass die nöthigen Reactionen angestellt werden können, folgenden Weg vor:

Die zerkleinerten Leichentheile werden wiederholt mit säurehaltigem Wasser extrahirt (Harn und andere Flüssigkeiten vorher durch Eindampfen concentrirt), die vereinigten Auszüge filtrirt, bis zur beginnenden Syrupsconsistenz im Wasserbade eingedampft, mit dem 4—5fachen Volumen Alkohol von 95 Proc. extrahirt und filtrirt. Das Filtrat wird durch Destillation von Alkohol befreit, der Retortenrückstand wiederum filtrirt und mit Amylalkohol so lange geschüttelt, als noch Farbstoffe entzogen werden. Hierauf erwärmt man die saure Flüssigkeit auf 50—60°, setzt das gleiche Volumen Amylalkohol hinzu, macht mit Ammoniak alkalisch und schüttelt längere Zeit. Der Amylalkohol wird von der wässrigen Flüssigkeit getrennt und das Ausschütteln mit neuen Mengen Amylalkohols wiederholt.

Die vereinigten Ausschüttelungen werden abdestillirt, der Rückstand zur Trockene eingedunstet und unter gelindem Erwärmen wiederholt mit schwach angesäuertem Wasser extrahirt. Das saure Filtrat wird mit einem Gemische aus 10 Thln. wasserfreiem Aether und 1 Thl. Alkohol von 95° überschichtet, mit Ammoniak alkalisch gemacht und geschüttelt. Dieses Ausschütteln mit Aether-Alkohol

ist noch mehrmals zu wiederholen. Auf diese Weise erhält man dann nach dem Verdunsten des Aether-Alkohols das Morphin so weit von Farbstoffen befreit, dass man sofort sämmtliche Reactionen auf das Alkaloïd anstellen kann. *(Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1883. No. 4.)* *G. H.*

Arsenfreie Salzsäure. — Die im Handel vorkommende chemisch reine Salzsäure enthält meistens noch Spuren, wenn auch äusserst geringe, von Arsen. Eine absolut arsenfreie Salzsäure erhält man nach E. Bensemann, wenn man reine Salzsäure mit Wasser verdünnt, dann mit etwas chlorsaurem Kali erwärmt und der Destillation unterwirft. Selbstverständlich enthält eine so behandelte Salzsäure stets freies Chlor, was aber bei der Zerstörung organischer Substanzen nicht nachtheilig ist. *(Repertor. anal. Chem. 1883, No. 3.)* *G. H.*

Glycerin-Phosphorsäure. — Wenn man nach H. Flemming glasige Phosphorsäure in wasserfreiem Glycerin auflöst, so erhält man eine ausserordentlich hygroskopische Substanz von Syrupsconsistenz. Bei einem vergleichenden Versuche zogen in der nämlichen Zeit und im nämlichen Raume 66gräd. Schwefelsäure 3,7 Procent und Glycerin-Phosphorsäure 4,4 Procent Wasser an. Die Lösung dürfte deshalb für analytische und andere Zwecke Beachtung verdienen. Uebrigens ist das Lösungsvermögen des wasserfreien Glycerins für die glasige Phosphorsäure nicht gross. Nach mehrstündigem Digeriren im Wasserbade hatten sich im Durchschnitt mehrerer Versuche nur 2 $^0/_0$ Phosphorsäure im Glycerin gelöst. *(Dürch Ind. Blätt. 1883. No. 10.)* *G. H.*

Das Raffiniren des Schellacks wird nach E. L. Andés in Wien in folgender Weise ausgeführt:

In einen passenden Kessel werden 45 kg. Wasser gebracht, 1 $^1/_2$ kg. Soda hinzugegeben und nach erfolgter Auflösung derselben 5 kg. Schellack zugesetzt. Das Hinzufügen des Schellacks darf nur nach und nach geschehen, und man muss stets so lange warten, bis sich die früher eingeführte Partie vollkommen gelöst hat. Das Ganze stellt dann eine Flüssigkeit von violettrother Farbe dar, welche den bekannten angenehmen Geruch des Schellacks hat und in Folge des darin fein vertheilten Fettes etwas trübe ist. Sobald aller Schellack gelöst und die Lösung noch einige Minuten gekocht hat, wird der Kessel mit einem gut passenden Holzdeckel verschlossen, der Kesselrand überdies noch mit Lehm verschmiert, so dass keine Luft zutreten kann. Nun lässt man langsam erkalten und findet nach dem Abnehmen des Deckels das Fett als dünnen Kuchen auf der Flüssigkeit schwimmend. Derselbe wird abgenommen und die Flüssigkeit vorsichtshalber noch durch Leinwand filtrirt. Dann fällt

man den Schellack mittelst verdünnter Schwefelsäure, welche tropfenweise zugesetzt wird, aus und wäscht den sich in Gestalt gelblicher Riesel ausscheidenden Schellack gut mit Wasser aus, bis keine saure Reaction mehr wahrgenommen wird. Die gut ausgedrückten Riesel werden dann in kochendes Wasser gegeben, hierin flüssig und können nun mit den Händen in Zöpfe oder Stangen ausgedreht werden, welche man in kaltes, mit etwas Glycerin versetztes Wasser legt, um sie rasch zu erhärten, und dann trocknet. Es ist hierbei wohl zu beachten, dass der heisse, flüssige Schellack sehr gut ausgedrückt und ausgewunden werde, um alles Wasser aus demselben zu entfernen.

Der raffinirte Schellack bildet silber- bis gelbweisse glänzende Zöpfe oder Stangen, welche innen gelbbraun und vollkommen trocken sein müssen und sich vollständig ohne jeden Rückstand in Alkohol lösen. *(Durch Pharm. Centralh. 1882. No. 6.)* *G. H.*

Behandlung des Keuchhustens mit Terpenthinöl. — Nachdem schon früher von verschiedenen Seiten das Terpenthinöl als sehr wirksam gegen Keuchhusten empfohlen worden war, berichtet Ringk über einen Fall, wo dasselbe (Ol. Terebinth. 10,0 Syr. Althaeae 80,0 M. 3stündlich einen Theelöffel voll), nachdem alle gebräuchlichen Mittel im Stiche gelassen hatten und Verf. schon auf den Exitus letalis gefasst war, in nicht einmal 48 Stunden eine vollständige Heilung herbeigeführt hatte. Baaz bestätigt die gute Wirkung des Terpenthinöls gegen Keuchhusten, macht aber gleichzeitig darauf aufmerksam, dass dasselbe, in so grossen Dosen gegeben, unter Umständen sehr heftige Anfälle von Nierenreizung (Uebelkeit, Strangurie, Blutharnen etc.) hervorrufe, worauf wohl zu achten sei. *(Med. Centr. Zeit. 1883. No. 15.)* *G. H.*

Um Roggen- und Weizenmehl in einer Mischung beider zu unterscheiden, empfiehlt Kjärske, das Mehl mit der von Ritthausen empfohlenen $^1/_{1000}$ Kalilösung zu behandeln, und 24 Stunden stehen zu lassen. Dann wird die Flüssigkeit abgehoben, das Mehl mit Wasser geschüttelt und zum Absetzen bei Seite gestellt. Zu unterst finden sich dann die grösseren Stärkekörner, darüber die Schalentheile und kleine Stärkekörner, ganz zu oberst eine Schicht kleinster Stärkekörner. Durch fortgesetztes sorgfältiges Schwemmen lassen sich dann die Schalentheile fast ganz isoliren, auf deren Wichtigkeit für die Unterscheidung der beiden Mehlsorten schon früher (Referat über die Arbeit v. Wittmack 1882) aufmerksam gemacht wurde. *(Meddeleser fra den Bot. Forening i. Kjöbenhavn. No. 1. 1882. Septbr. p. 9—13.; durch Botan. Centralblatt. No. 6. 1883.)* *Hch.*

Paraguaythee empfiehlt A. W. Sellin als ein sehr wohlschmeckendes, weit gesunderes und viel billigeres Genussmittel als

den chinesischen Thee, der bisher in Deutschland viel zu wenig geschätzt wird.

Ilex paraguayensis wächst in den Hochlandswäldern des südlichen Brasilien, der argentinischen Missiones und Paraguays. Der immergrüne Baum erreicht eine erhebliche Höhe und Stärke und gleicht an Gestalt und Wuchs dem Orangenbaum. Seine ovalen Blätter mit stark vortretenden Rippen haben metallischen Glanz. Früher von den Jesuiten cultivirt, stammt jetzt der sämmtliche Thee des Handels aus den Theewäldern (portug. herraes, span. yerbales). Die beste Zeit des Einsammelns ist April, Mai und Juni.

Um diese Zeit ziehen die Theemacher (port. herreiros) in die Wälder, brechen die Zweige von den Bäumen, ziehen diese durch ein Feuer, worauf die Blätter und feinsten Zweige abgestreift und in ihrem halbtrockenen Zustand auf Hürden gebracht werden. Hier beginnt nun eine drei- bis viertägige Trocknung über einem sorgfältig überwachten Feuer, das weder zu viel Flamme noch zu viel Rauch erzeugen darf. Darauf wird der Platz unter den aus Flechtwerk bestehenden Hürden sorgfältig gereinigt und der Thee durch letztere hindurch auf den Boden getrieben, wo er mit einem schwertartigen Holze zerkleinert wird, um in diesem Zustande verpackt und in den Handel gebracht zu werden.

Als Emballage wählt man entweder Rohrkörbe oder Rindshäute, welche 50 — 100 Kilo fassen. Neuerdings hat man zum Zerkleinern des Thees besondere Mühlen (engenhos) errichtet; eine solche mit Dampfbetrieb besteht in Porto Alegre, diese liefert den Thee auch in handlicherer Verpackung zu $^1/_4$ Kilo Gewicht.

Häufig findet sich ein Maté im Handel, der wegen seines bittern rauchigen Geschmacks kaum geniessbar ist, das ist aber nicht eine Eigenthümlichkeit mancher Varietäten der Pflanze, sondern liegt nur an der Nachlässigkeit der Producenten, kann also durch Zurückweisen solcher Waare leicht geändert werden.

Ein Baum liefert alle 3 Jahre 35 Kilo, der Werth der Gesammtproduction ist für Paraguay und Brasilien 1880 auf 1300000 Mark zu veranschlagen. Konsumländer sind gegenwärtig das südliche Brasilien, Paraguay, Uruguay, Argentinien, Chile und im beschränkten Maasse Bolivia und Peru.

Die Südamerikaner geniessen den Maté in der Weise, dass sie etwas davon in eine hohle Kalebasse (cuya) geben, in diese eine goldne, silberne oder blecherne mit einer siebartigen Kugel versehene Saugröhre, die sogenannte Bomba, einführen und nachdem die cuya mit kochendem Wasser gefüllt und etwas Zucker hinzugefügt, die graugelbe Infusion aufsaugen. Die Deutschen in Brasilien geniessen ihn in gewöhnlicher Weise aus einer Schaale. *Hch.*

Pikrinsäure als Reagens auf Eiweiss im Urin. — An Stelle der Salpetersäure empfiehlt G. Johnson zum Nachweis von

Eiweiss im Urin Pikrinsäure in gepulvertem oder krystallisirtem Zustand oder in gesättigter Lösung; in neutralem oder schwach saurem Harn soll die durch Pikrinsäure hervorgerufene Coagulation von Eiweiss bei weitem deutlicher sein, als bei Anwendung von Salpetersäure, gegen welche die Pikrinsäure den Vortheil gewährt, dass sie der Arzt bequemer mit sich führen kann. Ein Gläschen mit pulverisirter Pikrinsäure, ein zweites mit trocknem Fehling'schen Reagens und eine kleine Weingeistlampe bilden somit den ganzen Apparat für die Prüfungen des Harns auf Zucker und Eiweiss in der ärztlichen Praxis. *(Lancet, November 4. — Chemist and Druggist. Vol. XXIV. No. 11. pag. 494.)* *M.*

Nachweis von Harnzucker durch pikrinsaures Kali. — Beim Vermischen gleicher Volumina Kalilauge und einer gesättigten Pikrinsäurelösung entsteht ein Niederschlag von pikrinsaurem Kali, der beim Kochen sich zu einer orangerothen, durchscheinenden Flüssigkeit auflöst. Setzt man nach Dr. George Johnson dieser Lösung etwas Traubenzucker zu, so geht die orangerothe Färbung in purpurroth bis schwarz über, während Rohrzucker auf die Farbe keinen Einfluss übt, wohl aber nach dem Invertiren durch Kochen mit Salzsäure. Eine einfache Lösung von krystallisirtem pikrinsaurem Kali ruft die Reaction nicht hervor, es ist deshalb überschüssiges Aetzkali ein wesentlicher Factor bei der Reaction. Was deren Empfindlichkeit betrifft, so soll ein Gehalt von 1,5 Thle. Traubenzucker in 10000 Thln. Flüssigkeit sich noch deutlich erkennen lassen. *(Lancet, November 18. — Chemist and Druggist. Vol. XXIV. No. 12. pag. 530.)* *M.*

Quantitative Bestimmung der Borsäure durch schwefelsaures Manganoxydul. — Wird eine Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul mit der eines borsauren Salzes gemischt und ein gleiches Volum Weingeist zugesetzt, so entsteht sofort ein weisser, flockiger, in der weingeistigen Flüssigkeit unlöslicher Niederschlag von MnB^4O^7, der sämmtliche Borsäure enthält, während der Ueberschuss von $MnSO^4$ in Lösung bleibt; auf dieses Verhalten der beiden Salze gründet Edgar F. Smith eine Methode der Borsäurebestimmung unter Verwendung einer Lösung von $MnSO^4$, von der je 10 C.C. 0,6 g. $MnSO^4$ enthalten und eine Permanganatlösung von solcher Stärke, dass je 18,5 C.C. davon 10 C.C. der ersteren Manganlösung äquivalent sind, oder je 1 C.C. Permanganatlösung 0,0324 g. $MnSO^4$ entspricht.

Zur Untersuchung werden 10 C.C. der etwa 1procentigen Lösung der Borsäureverbindung mit 10 C.C. der Lösung von $MnSO^4$ und 20 C.C. Weingeist gemischt, nach halbstündigem Stehen in bedecktem Gefäss der Niederschlag abfiltrirt und mit Weingeist ausgewaschen; Filtrat und Waschwasser werden zur Trockne verdampft

und das zurückbleibende Mangansalz nach der Volhard'schen Methode bestimmt durch Versetzen der wässrigen Lösung mit $ZnSO^4$. Erhitzen und Titriren mittelst der erwähnten Permanganatlösung bis zur bleibenden Gelbfärbung. Die Differenz zwischen der so gefundenen und der angewandten Menge Mangansulfat ergiebt die Menge des mit der Borsäure in Verbindung getretenen Mangansalzes, das auf MnO berechnet wird. Es verhält sich dann $MnO : 2B^2O^3$ = die gebundene Menge MnO: Gewicht der gesuchten Borsäure.

Zur Borsäurebestimmung in unlöslichen Boraten, wie Turmalin, sind diese erst mit einer gewogenen Menge Soda aufzuschliessen, die filtrirte Lösung der Schmelze mit einer der angewandten Sodamenge äquivalenten Menge Ammon zu versetzen, nach Austreibung des überschüssigen Ammons durch Digestion die Flüssigkeit auf ein kleines Volum einzuengen, worauf wie bei löslichen Boraten mit $MnSO^4$ und Weingeist versetzt und weiter ebenso behandelt wird.

Bei dem Mangel an genauen Borsäurebestimmungen ist obige Methode um so mehr beachtenswerth, als die vom Verf. aus einer grösseren Reihe von Versuchen zusammengestellten Zahlenergebnisse für die Genauigkeit der Methode sprechen. *(Am. Chem. Journ. — Pharm. Journ. Transact. Third Ser. No. 657. pag. 608.)* *M.*

Das ätherische Oel von Eucalyptus Dumosa besteht nach Bosisto wie das von Eucalyptus globulus im Wesentlichen aus Eucalyptol, zeigt denselben starken, andauernden Geruch und löst ohne Anwendung von Wärme leicht Gummiharze und Kautschouk. Anwendung findet es ausser zu medicinischen Zwecken besonders bei der Herstellung von Malerfarben. *(The Chemist and Druggist. Vol. XXIV. No. 12. pag. 519.)* *M.*

Ueber Gewinnung, Eigenschaften und Anwendung von Citronensaft handelt eine eingehende Arbeit von Michael Conroy, die sich besonders mit der Schilderung der auf Montserrat in grossem Maassstabe betriebenen Cultur der Bergamotte, Citrus Limetta, und der Herstellungsart des Saftes aus den Früchten beschäftigt.

Zur Saftgewinnung werden während der Haupternte, die von September bis Januar dauert, nur ausgewählte Früchte verwandt, nur $^2/_3$ des Saftes abgepresst und dieser in Fässern gesammelt, die sofort verspundet werden, während das Letztgepresste mit dem Safte der ungesunden Früchte zum Syrup eingedampft und auf Citronensäure verarbeitet wird. Der bei der Fabrikation beobachteten sorgfältigen Behandlung ist es zu verdanken, dass der Bergamottensaft von Montserrat geschätzter ist, als der von Jamaica und bei Scorbut zuverlässiger, als letzterer. Conroy, der sämmtlichen aus Montserrat ausgeführten Saft untersucht und zwar in wenigen Jahren über 400 Proben, fand einen Säuregehalt von 6.7 — 10,05 Proc., durchschnittlich 7,84 Proc. Die grössere Haltbarkeit dem Limonensaft gegenüber

scheint der Bergamottensaft dem bedeutend geringeren Gehalt an Zucker, Gummi und Eiweiss zu verdanken, sorgfältige Filtration dagegen zur besseren Conservirung nicht nöthig zu sein, da gerade in Proben von filtrirtem Saft nach 6—12 monatlicher Aufbewahrung eine Verminderung des Säuregehaltes um 0,2 Proc. beobachtet wurde, dagegen eine unfiltrirte, unter sonst gleichen Verhältnissen aufbewahrte Probe den ganzen Säuregehalt behielt, eine Erscheinung, die Verf. auf die conservirende Eigenschaft des beim Pressen mit in den Saft gelangenden ätherischen Oels der Rinde zurückführt, das mit Schleim und Gummi eine Emulsion bildet und den Saft trübe erscheinen lässt. Bei Anwendung der nöthigen Cautelen bei Herstellung und Aufbewahrung des Saftes ist auch ein Weingeistzusatz zur Erzielung besserer Haltbarkeit nicht erforderlich. *(The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 657. pag. 606.)* *M.*

Als vegetabilischer Ersatz für Käselab dient nach Hooker in Afghanistan und Belutschistan die Frucht einer dort einheimischen, von den Eingeborenen Puneer-bund (Käsemacher) genannten Solanee Puneeria coagulans, die von manchen Botanikern als Gattung Withania aufgeführt wird. Nach Versuchen in Kew bildet eine Abkochung von 30 g. zerstossener Früchte mit 500 g. Wasser eine Labflüssigkeit, von der ein Theelöffel voll gegen 4 Liter warme Milch in einer halben Stunde coagulirt. Von den charakteristischen giftigen Principien der Atropeae und Hyoscyameae scheint die Puneeria nichts zu besitzen. *(Report on the Royal Gardens at Kew. — The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 656. pag. 588.)* *M.*

Glacialin, das in England und andern Ländern so viel Beifall gefunden hat als Antisepticum und namentlich Conservirungsmittel für Milch, Fleisch und andere Nahrungsmittel, besteht nach Dr. Besana aus: Borsäure 18, Borax 9, Zucker 9 und Glycerin 6 Theile. Ein römisches Präparat ähnlicher Art enthielt nichts weiter als reine Borsäure, wird „Glacialinsalz" genannt und kostet das Kilog. 4 Mark, während der Marktpreis der Borsäure gerade die Hälfte beträgt. *(Boston Journal of Chemistry. — American Journal of Pharmacy. Vol. LIV. 4. Ser. Vol. XII. pag. 629.)* *R.*

Der Nachweis von Salicylsäure in Nahrungsmitteln geschieht gewöhnlich durch Schütteln der zu prüfenden Substanz mit Aether, Benzol oder Schwefelkohlenstoff. Diese Methode ist jedoch umständlich und bei Gegenwart von Fett nicht anwendbar. Die folgende einfache und zuverlässige Prüfung („Chemiker-Zeitung", No. 32. 1882) basirt auf der Flüchtigkeit der Salicylsäure mit Wasserdämpfen. Ist eine Flüssigkeit, Bier, Wein, Milch u. dgl. zu prüfen, so werden etwa 100 C.C. derselben in eine Flasche gebracht,

die mit einem Liebig'schen Kühler versehen ist, und möglichst schnell destillirt. Von dem Destillate werden von Zeit zu Zeit einige Tropfen aufgefangen und mit reinem, neutralen Eisenchlorid geprüft; entsteht eine violette Färbung, so ist Salicylsäure vorhanden. Aus verdünnten Lösungen destillirt die Salicylsäure nicht so rasch als aus concentrirten. Eine Flüssigkeit z. B., die 0,005 % Salicylsäure enthielt, gab in der ersten Hälfte des Destillats eine nur sehr schwache Reaction, während 2 Tropfen der spätern Portion mit Eisenchlorid eine intensiv violette Färbung annahmen. Salicylsäure ist nicht flüchtig mit Alkoholdämpfen und auch nicht in Gegenwart von Tannin; im letztern Falle, z. B. bei Rothwein, genügt eine Ansäuerung mit Schwefelsäure, um wahrnehmbare Mengen Salicylsäure im Destillate zu erhalten.

Sind nicht flüchtige Substanzen, z. B. Butter, zu prüfen, so wird eine ausreichende Menge in eine Flasche gethan, ein rascher Dampfstrom durchgeleitet und wie oben geprüft. Sind in dem Destillate mittelst Eisenchlorid Spuren von Salicylsäure nicht mehr aufzufinden (in 100 C. C. Wasser gelöste 0,0005 g. geben noch eine intensive Färbung), so wird eine grössere Menge des Destillats mit Ammoniak übersättigt und auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird in ein wenig Wasser gelöst und mit Eisenchlorid geprüft: tritt jetzt auch keine violette Färbung ein, so ist keine Salicylsäure zugegen.

Zu beachten ist, dass die violette Färbung nicht erhalten wird, wenn freie Säuren, Alkalien oder grosse Mengen von Salzen zugegen sind. *(American Journal of Pharmacy. Vol. LIV. 4. Ser. Vol. XII. pag. 443.)* *R.*

Borax in Californien. — In sehr vielen Salzquellen des californischen Küstengebirges findet sich Borax, aber in grössern Mengen kommt er nur an zwei Stellen vor: in Borax-Lake und Hachinhama, beide in unmittelbarer Nähe von Clear Lake, etwa 80 (engl.) Meilen nördlich von San Francisco.

Borax-Lake ist ein seichter, stark alkalischer Teich ohne Zufluss oder Abfluss, dessen Ausdehnung natürlich nur vom Regenfalle abhängt. Nach ausnahmsweise sehr nasser Witterung hat er etwa $1\frac{1}{2}$ (engl.) Meilen Länge und 8 bis 10 Fuss Tiefe; nach ausserordentlich trocknem Wetter enthält er bisweilen gar kein Wasser, und der schlammige Boden ist von Salzkrusten bedeckt. Im Durchschnitt hat er eine Länge von $^3/_4$ (engl.) Meile und 4 Fuss Tiefe und dann enthält sein Wasser 10,77 Decig. feste Bestandtheile in 30 g., 0,039 seines Gewichts. Diese bestehen aus kohlensaurem Natron 0,618; Chlornatrium 0,204; Borax 0,178.

So reich dieses alkalische Wasser auch an Borax ist, hat man es dennoch noch nicht zur Fabrication desselben benutzt, während es dazu ganz geeignet wäre. In dem morastigen Boden des Sees fand

man gleich bei seiner Entdeckung im Jahre 1856 in erstaunlicher Menge Borax in Krystallen.

Diese in verschiedenen Eisen- und Stahlwerken geprüften Krystalle kommen dem besten raffinirten Borax gleich. Sie sind thatsächlich reines doppeltborsaures Natron mit keiner andern Verunreinigung als beim Krystallisiren mechanisch eingeschlossenem Schlamm. Sie entsprechen dem als Tinkal bezeichneten natürlichen Borax anderer Localitäten, sind aber von diesem ganz verschieden. Denn solche Krystalle wie die vom Borax-Lake sind noch nirgend gefunden worden; ihre Entstehungsart und selbst ihr Vorhandensein sind noch dunkle Punkte. *(Ayres, Popular Science Monthly. — American Journal of Pharmacy. Vol. LIV. 4. Ser. Vol. XII. p. 472.)* *R.*

Apomorphin als Expectorans wandte Beck (Le Journal Thérapeutique) in 63 Fällen von Bronchial-Catarrh und in 31 Fällen von Broncho-Pneumonie an. Die Bronchial-Ausscheidungen werden flüssiger und die eigenthümlichen dicken Secretionen bei Broncho-Pneumonie werden leichter ausgeworfen. Die Vorschrift für einen Erwachsenen ist: Salzsaures Apomorphin 4,567 Centig., verdünnte Salzsäure 15 Tropfen, Syr. simpl. 30 g., Wasser 120 g. Alle 2, 3 oder 4 Stunden einen Esslöffel voll. Für Kinder von 3 bis 10 Jahren ist ein Theelöffel voll die geeignete Dosis. *(Med. and Surg. Rep. — American Journal of Pharmacy. Vol. LIV. 4. Ser. Vol. XII. pag. 518.)* *R.*

Chininsulphophenat, das zuerst von Porta Giurleo dargestellt wurde, analysirte im Jahre 1870 Zinno. Es enthält 52 % Chinin, 20 % Sulphophenylsäure und 28 % Krystallwasser. Das Salz wird direct dargestellt durch Vereinigung des Alkaloïdes mit der Säure, oder durch Zersetzung einer Lösung von Blei (oder Baryum-) Sulphophenat durch Chininsulphat. Da das Salz nur schwer krystallisirt, so ist es am besten, dasselbe in genau titrirter Lösung zu dispensiren. *(Annali di Chimica. — American Journal of Pharmacy. Vol. LIV. 4. Ser. Vol. XII. pag. 515 seq.)* *R.*

Nitroglycerin ist neuerdings mit Erfolg von Murrell im königlichen Hospital für Brustkranke in London angewandt worden in Dosen von 0,609 bis 1,218 Millig. Es brachte Milderung bei Angina pectoris und bei Neuralgieen in andern Körpertheilen. Murrell begann die Anwendung mit 1 Tropfen einer dreiprocentigen Lösung alle 4 Stunden und vermehrte allmählich die Dosis, bis der Patient alle 4 Stunden 8 Tropfen erhielt. Jetzt wird das Mittel in mit Zucker und Gelatine überzogenen Pillen angewandt, von welchen jede 0,609 Millig. enthält, von ihnen wird je nach Bedürfniss

1 bis 2 Stück genommen. *(Atkinson, Transactions Maryland Medical Society; American Journal of Pharmacy. Vol. LIV. 4. Ser Vol. XII. pag. 473.)* *R.*

Der Lupinensamen enthält nach H. Ritthausen die beiden Proteïnkörper Conglutin und Legumin, ersteres in viel grösserer Menge als letzteres. Sie werden am besten dadurch von einander getrennt, dass man sie zusammen in kalihaltigem Wasser löst, die Lösung einige Zeit in der Kälte stehen lässt, darauf mit Salzsäure oder Essigsäure fällt und den gereinigten, mit Alkohol entwässerten, dann über Schwefelsäure getrockneten Niederschlag mit einer 5 % Kochsalzlösung behandelt, wodurch Conglutin gelöst wird, während Legumin zurückbleibt. *(Journ. pract. Chem. 26, 422.)* *C. J.*

Die Trinitroderivate des Benzols und Toluols studirte Paul Hepp.

1) Trinitrobenzol. In einen Halbliterkolben, mit angeschmolzener weiter Röhre und passendem Kühler versehen, werden 40 g. Metadinitrobenzol, 120 g. rauchende Salpetersäure und 300 g. rauchende Schwefelsäure gebracht, einen Tag lang auf 80° und dann 2 Tage auf 120° erwärmt. Man giesst dann das Reactionsproduct in Wasser, filtrirt, wäscht zuerst mit Wasser, dann mit verdünnter Natriumcarbonatlösung, um kleine Mengen Nitrosäuren zu entfernen, und krystallisirt aus Alkohol; nach einmaligem Umkrystallisiren ist es ganz reines $C^6H^3(NO^2)^3$ in weissen seideglänzenden Blättchen oder farrnkrautartig verzweigten Nadeln; beim langsamen Abdunsten der kalt gesättigten Lösung schiessen kleine Tafeln an. Es schmilzt bei 121—122°.

Durch Erwärmen mit Ferricyankalium in schwach alkalischer Lösung (Natriumcarbonat, da NaOH das Trinitrobenzol angreift) wird dieses zu Trinitrophenol oxydirt.

2) Trinitrotoluol. Nach der Theorie lässt sich beim Nitriren von Metanitrotoluol die Bildung von nicht weniger als 5 Trinitrotoluolen erwarten.

Hepp erhielt ein schwerlösliches vom Schmelzpunkte 104° und ein isomeres vom Schmelzpunkte 112°. Das erstere bildet beim Erkalten der heissgesättigten alkoholischen Lösung gelblich weisse sehr harte, glänzende Krystalle von rautenförmiger Gestalt.

Das leichter lösliche vom Schmelzpunkte 112° bildet wasserhelle dicke Prismen. *(Liebig's Ann. Chem. 215, 344.)* *C. J.*

Kohlensäurehydrat. — M. Ballo ist es gelungen, einen schlagenden Beweis dafür zu finden, dass eine Auflösung von CO^2 in Wasser H^2CO^3 enthält, und zwar durch Auffindung eines Metalls, welches sich in einer Kohlensäurelösung unter Wasserstoff-

entwicklung löst. Dies ist Magnesium, welches für sich allein selbst bei der Siedhitze nicht auf Wasser einwirkt.

Beim Zusammenbringen des Magnesiums mit gewöhnlichem, käuflichem Sodawasser und ebenso mit einer Kohlensäurelösung in destillirtem Wasser erfolgt zunächst eine stürmische Entwicklung von CO^2, später dann eine langsame aber stetige von beinahe reinem Wasserstoff.

Die anfängliche schreibt B. der auf der Oberfläche des käuflichen Magnesiums befindlichen rauhen Rostschicht zu, welche erst gelöst werden muss, bevor das Metall zur Wirkung gelangen kann. Ein Atomgewicht Mg machte 2 Atomgewichte H frei.

In einer Lösung von $KHCO^3$ löst sich Mg, zumal in der Wärme, unter starker Kohlensäureentwicklung. Nach längerer Zeit scheidet sich dann $MgCO^3 + 3H^2O$ aus.

Viel energischer ist die Einwirkung des Magnesiums auf Natriumbicarbonat; dagegen wirkt Mg auf die normalen Carbonate des Kaliums und Natriums nicht ein. *(Ber. d. d. chem. Ges. 15, 3003.)*

C. J.

Ueber Saccharin und Saccharinsäure. — Man stellt nach H. Kiliani das Saccharin dar, indem man eine kalte Auflösung von 1 kg. invertirtem Rohrzucker in 9 L. H^2O mit 100 g. gepulvertem Kalkhydrat versetzt und in einer verschliessbaren Flasche unter öfterem Umschütteln stehen lässt. Nach 14 Tagen fügt man noch 400 g. $Ca(OH)^2$ hinzu und nach 1 — 2 Monaten, wenn die über dem entstandenen Niederschlage stehende Flüssigkeit alkalische Kupferlösung nur mehr schwach reducirt, wird die Lösung filtrirt, mit CO^2 gesättigt, der Rest des Kalks durch Oxalsäure genau ausgefällt und das Filtrat bis fast zur Syrupsconsistenz eingedampft. Nach mehrtägigem Stehen ist dann eine reichliche Krystallisation von Saccharin ausgeschieden, welches aus kochendem Wasser umkrystallisirt wird.

Nach Scheibler ist die freie Saccharinsäure nicht existenzfähig; sie soll sofort in ihr Anhydrid, das Saccharin, übergehen. Nach Kiliani geht umgekehrt das Saccharin leicht in die Säure über. Erhitzt man eine wässerige Saccharinlösung kurze Zeit zum Kochen oder lässt man sie einige Tage stehen, so wird sie stark sauer; neutralisirt man sie dann und behandelt sie wie vorher, so wird sie wieder sauer, welches Experiment man wiederholen kann, bis alles Saccharin in saccharinsaures Salz übergeführt ist.

Saccharinsaures Kalium $C^6H^{11}O^6K$ wird erhalten durch Erhitzen einer Saccharinlösung mit Kaliumcarbonat, wobei es sich aus der concentrirten Lösung in grossen luftbeständigen Krystallen abscheidet.

Analog wurden das Calcium-, Baryum-, Zink- und Kupfersalz dargestellt.

Bei der Oxydation des Saccharins mit conc. HNO^3 erhielt K. eine im Geschmacke von der Citronensäure kaum zu unterscheidende Säure von der Formel $C^6H^{10}O^7$, deren Kalksalz die Zusammensetzung $C^6H^8CaO^7$ zeigte. Eine nähere Untersuchung soll noch vorgenommen werden. *(Ber. d. d. Chem. Ges. 15, 2953.)* *C. J.*

Ueber die Aluminate des Baryums berichtet E. Beckmann.

1) Thonerdedibaryt. Man übersättigt verdünnte heisse Alaunlösung mit Ammon, befreit das abgeschiedene Thonerdehydrat durch Auswaschen mit heissem Wasser von der grössten Menge Schwefelsäure, mischt es in noch feuchtem Zustande mit etwas mehr als der berechneten Menge Barytwasser, erhitzt zum Sieden, filtrirt heiss in einen Kolben und kocht in diesem das Filtrat über lebhaftem Feuer ein. Sobald die Lösung bis auf etwa das Achtfache des darin enthaltenen Thonerdedibaryts concentrirt ist, beginnt die Abscheidung desselben in isolirten wasserhellen Krystallen der Formel $Al^2O^3, 2BaO + 5H^2O$. Aus seinen Lösungen wird Thonerdedibaryt in der Hitze durch Zusatz von Alkohol mit unveränderter Zusammensetzung wieder abgeschieden und zwar in der Form eines aus mikroskopischen, kurzen Stäbchen bestehenden Niederschlages.

2) Thonerdemonobaryt wurde auf verschiedene Weise dargestellt, enthielt aber stets auf je 1 Mol. Al^2O^3 etwas mehr oder etwas weniger als 1 Mol. BaO. Diejenigen Präparate, welche auf 1 Mol. Al^2O^3 etwas mehr als 1 Mol. BaO enthalten, zeichnen sich von den barytärmeren durch krystallinische Beschaffenheit aus. Das reine Thonerdemonobaryt entspricht wahrscheinlich der Formel $Al^2O^3, BaO + 6H^2O$.

3) Thonerdetribaryt. Durch Behandlung von Thonerdehydrat mit einem grossen Ueberschusse von Baryt gelingt die Gewinnung eines wasserhaltigen Thonerdetribaryt $Al^2O^3, 3BaO$, dessen Wassergehalt variirend $7^1/_2$ bis 11 Mol. beträgt. *(Journ. pract. Chem. 26, 385.)* *C. J.*

Neue Untersuchungen über die Dissociation von Chlor und Brom stellten C. Langer und V. Meyer an. Die Untersuchungen über die Dissociation der Halogene haben bisher nur für das Jod zu einem abschliessenden Ergebnisse geführt. Es kann als festgestellt betrachtet werden, dass die Dichteverminderung ihre Ursache hat in einer nach der Gleichung : $J^2 = J^1 + J^1$ verlaufenden, langsam fortschreitenden Dissociation des Jodmolecüls.

Für die beiden anderen Halogene ist ein solcher Beweis noch nicht erbracht. Die Verfasser haben deshalb eine neue Versuchsreihe begonnen, ob auch die Dichten des Chlors und Broms bis auf die Hälfte reducirt werden können und ob mit einer solchen Dichte die Grenze der Verringerung erzielt ist.

Statt Steigerung der Temperatur benutzten sie die Verdünnung des erhitzten Halogens mit einem indifferenten Gase und zwar mit Luft.

Sie fanden die Dichte des unveränderten Chlors bei 100° = 2,50, verdünnt mit dem 15fachen Volumen Luft = 2,46, ferner des unverdünnten Chlors bei 1200° = 2,41.

Alle diese Zahlen stimmen mit dem normalen Werthe von Cl^2 = 2,45 gut überein.

Von Interesse sind auch einige Versuche über die Dichte des Broms bei niederer Temperatur und starker Verdünnung. Das Brom zeigt bei Temperaturen, die nicht sehr hoch über seinem Siedepunkte (63°) liegen, eine viel grössere Dichte als die berechnete und erst gegen 230° sinkt seine Dichte auf den normalen Werth von Br^2 herab.

Brom mit dem 10fachen Volumen Luft verdünnt zeigte dagegen schon bei Zimmertemperatur, also ca. 50° unterhalb seines Siedepunktes, genau die für Br^2 berechnete Dichte.

Die Verfasser werden demnächst über die Fortsetzung ihrer Versuche bei starker Verdünnung und hohen Temperaturen berichten. *(Ber. d. d. chem. Ges. 15, 2769.)* *C. J.*

Aetherisches Majoranöl. — F. Beilstein und E. Wiegand isolirten aus den bei der Destillation zunächst übergehenden Antheilen des Oeles ein Terpen $C^{10}H^{16}$, welches bei 178° siedete und bei 18,5 ein spec. Gewicht von 0,8463 hatte.

Der bei 200 — 220° siedende Theil des Oeles entsprach der Formel $C^{15}H^{26}O = C^{15}H^{24}H^2O$, also einem Sesquiterpenhydrat. *(Ber. d. d. chem. Ges. 15, 2855.)* *C. J.*

Ueber Modificationen der Milch unter dem Einflusse gewisser Arzneimittel berichtet Dr. Strumpf. — Man wusste schon, dass eine gewisse Zahl von Arzneimitteln, auf gewohntem Wege eingenommen, theilweise durch die Milch eliminirt wird; man besass jedoch bis jetzt keine bestimmte Angaben über den Einfluss, den die Arzneimittel auf Qualität und Quantität der abgesonderten Milch ausüben. Die von Dr. Strumpf gemachten Beobachtungen bei einer gut melkenden Ziege und bei stillenden Frauen haben diese Lücke einigermaassen ausgefüllt.

So hat Verf. constatirt, dass das Einnehmen von Jodkalium eine beträchtliche Verminderung der Milchabsonderung herbeiführt. Zu gleicher Zeit vermehren sich die in der Milch suspendirten eiweisshaltigen Stoffe ebenso wie der Milchzucker, während die fetten Bestandtheile abnehmen. Die in der Milch eliminirten Jodkaliummengen waren sehr gering und machen die Beobachtungen des Verf. es unwahrscheinlich, dass man Kindern im ersten Lebensalter Jodkalium durch Vermittelung der Milch, welche sie aus der Brust

ihrer Amme erhalten, geben kann. Der Gebrauch von Alkohol vermehrt den Fettgehalt der Milch; das Verhältniss der eiweisshaltigen Körper und des Milchzuckers wird nicht verändert. Die Milch enthält keine Spur von Alkohol. Der Alkohol beeinflusst ebenso wenig wie Morphium und die Bleipräparate die Milchabsonderung quantitativ.

Die Salicylsäure scheint die Absonderung ein wenig anzuregen, Pilocarpin jedoch giebt dieses Resultat nicht. Salicylsäure scheint ausserdem den Zuckergehalt der Milch zu vermehren und geht bei den Frauen in viel grösserer Menge in die Milch über, wie bei den pflanzenfressenden Thieren. In gleicher Weise zeigen sich beim Gebrauch von Bleipräparaten Spuren von Blei in der Milch. *(Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome VI. pag. 495. Revue hebd. de thérap.)* *C. Kr.*

Die Bestimmung von Salicylsäure in Milch und Butter führt A. Rémont nach dem von ihm veröffentlichten schnellen Verfahren der Salicylsäurebestimmung in geistigen Getränken und Syrupen in folgender Weise aus: 20 C.C. Milch werden mit 2 bis 3 Tropfen Schwefelsäure in einem Messcylinder so kräftig geschüttelt, dass sich eine homogene Mischung bildet; dann giebt man langsam 20 C.C. Aether in der Weise zu, dass der Schaum fällt, und schüttelt hierauf, bis der Aether theilweise eine Emulsion bildet. Nach einiger Zeit der Ruhe decantirt man 10 C.C. der ätherischen Lösung, die man in einem gewöhnlichen Probirrohre verdampft, das auf der Mitte seiner Höhe einen Strich trägt, der einem Volum von 10 C.C. entspricht.

Der Aether destillirt und lässt einen Rückstand von Butter, den man mit 10 C.C. Alkohol von 40° zum Sieden erhitzt und dann erkalten lässt. Man hat so 10 C.C. einer Lösung, die sämmtliche Salicylsäure eines gleichen Volums Milch enthält; man giesst sie auf ein Filter und sammelt davon 5 C.C. in einem graduirten Cylinder von 0,015 m. Durchmesser, fügt 2 bis 3 Tropfen einprocentige Eisenchloridlösung zu und vergleicht dann die Intensität der violetten Färbung mit einer analogen Flüssigkeit, die mit Hülfe einer reinen Milch bereitet wurde, in der man 0,1 g. oder 0,2 g. Natriumsalicylat per Liter gelöst hatte. Immerhin dürfte Natriumsalicylat zum Conserviren von Milch nur selten verwendet werden, da das zu diesem Zweck ebenfalls angewandte Natriumbicarbonat viel billiger ist als das Salicylat.

Die Untersuchung von Butter erfolgt in derselben vorbeschriebenen Weise; man nimmt davon 10 g., die man mit Alkohol von 40° zum Sieden erhitzt und die erhaltene Flüssigkeit der colorimetrischen Probe unterwirft. *(Bulletin de la Société chimique de Paris. No. 11. Tome 38. pag. 547.)* *C. Kr.*

Ein schnelles Verfahren zur Salicylsäurebestimmung in Getränken veröffentlicht A. Rémont zum eventuellen Ersatz

der von ihm früher[1] mitgetheilten langwierigeren empfindlichen Methode.

Er nimmt hierbei an, dass analog wie Wein 2 g. Kaliumsulfat im Liter enthalten darf, von Salicylsäure auch ein Maximalgehalt von 0,15 g. im Liter gesetzlich geduldet wird. Er löst in salicylsäurefreiem, dem zu untersuchenden analogen Getränke, z. B. Wein, 0,15 g. Salicylsäure per Liter auf, schüttelt hiervon 50 C.C. mit gleichviel Aether und überlässt der Ruhe.

Hierbei nimmt der Aether alle Salicylsäure auf. 25 C.C. der ätherischen Lösung enthalten dieselbe Salicylsäuremenge, wie ein gleiches Volum des ausgeschüttelten Getränkes. Diese 25 C.C. werden bei einer Temperatur, die den Siedepunkt nicht erreichen darf, in einer flachen 10 C.C. Wasser enthaltenden Porzellanschaale verdampft. Das Wasser löst die Salicylsäure in dem Maasse, in dem der Aether entweicht; ist derselbe ganz verschwunden, so giesst man die wässrige Lösung in einen Messcylinder, ergänzt auf 25 C.C. und erhält so eine Normallösung.

Verf. nimmt zur Untersuchung irgend eines Weines 10 C.C. desselben, behandelt sie mit gleichviel Aether in angegebener Weise, verdampft 5 C.C. der ätherischen Lösung über 1 C.C. Wasser, ergänzt nach Verschwinden des Aethers auf 5 C.C. und bringt die Flüssigkeit in einen graduirten Cylinder, der 30 C.C. zu fassen vermag und einen Durchmesser von 0,015 m. hat.

In einen ganz gleichen Cylinder werden 5 C.C. vorbeschriebener Normallösung gegossen und hierauf tropfenweise in beide Flüssigkeiten so lange von einer verdünnten Eisenchloridlösung zugesetzt, die im Liter 10 g. des Chlorides enthält, als noch die Intensität der Färbung zunimmt, wobei ein Ueberschuss, welcher schädlich wirkt, zu vermeiden ist (3 bis 4 Tropfen werden meist hinreichen). Ein Vergleich der Färbungen kann für den Experten genügen, da, wenn die erhaltene Färbung des untersuchten Getränkes gleich oder schwächer ist als die der Normallösung, dem Getränk ein Zusatz von Salicylsäure gegeben wurde, der innerhalb der geduldeten Grenze geblieben ist, dasselbe also nicht zu beanstanden ist. Wünscht man eine vollständigere Schätzung, so verdünnt man die dunklere Flüssigkeit mit Wasser bis die Intensität dieselbe, wie in der andern Flüssigkeit geworden ist; aus der Verschiedenheit beider Volumina lässt sich dann auf den Unterschied des Salicylsäuregehaltes schliessen. Dieses Verfahren lässt sich ohne Abänderungen auch bei Fruchtsäften und Syrupen anwenden. *(Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome VI. pag. 464.)* *C. Kr.*

Einen Nachtrag zu seinem Verfahren, Bordeauxroth in Wein aufzusuchen bringt Ch. Thomas als Ergänzung seiner im

1) Vergleiche Archiv der Pharmacie. Bd. 219. Seite 231.

Répertoire[1] gemachten Mittheilung. Nachdem man die Seide wie angegeben gefärbt hat, wird dieselbe sorgfältig mit kaltem Wasser gewaschen und dann mit kochendem Wasser behandelt; man erhält so eine Lösung des fremden Farbstoffes, die beide charakteristischen Reactionen giebt:

1) Schwefelsäure tropfenweise und in grossem Ueberschusse zugesetzt, bewirkt einen Uebergang der Farbe in violett.

2) Ammoniakzusatz bewirkt einen Uebergang in Kastanienbraun.

Mit Naturwein färbt die Seide das siedende Wasser unmerklich; aber nichtsdestoweniger lässt ein Zusatz von Ammoniak die grüne Färbung erscheinen; dies würde natürlich durch Spuren der Kunstfarbe verdeckt werden. Ist Wein gänzlich mit Bordeauxroth gefärbt, so gestattet die Abwesenheit der natürlichen Farbe, beide Reactionen mit dem Weine selbst vorzunehmen; dieser Fall ist nicht so selten, wie man glauben sollte, da Verf. ihn bei 2 Proben zu verschiedenen Zeiten beobachtete.

Noch ist zu bemerken, dass, wenn man Kaliumsulfat in mit Bordeauxroth gefärbtem Weine bestimmt, es unmöglich ist, den Baryumsulfatniederschlag völlig auszuwaschen; derselbe hält den Farbstoff hartnäckig zurück. Wenn man ihn ausglüht und dafür sorgt, die Temperatur nur allmählich zu erhöhen, so entwickelt der verbrennende Stoff einen aromatischen, zugleich an Naphtalin und Nitrobenzin erinnernden Geruch; schliesslich erhält man einen ganz weissen Rückstand.

Macht man mit gleichem Weine die Reihe der gewöhnlich zur Untersuchung auf vegetabilische Farbstoffe angewandten Reactionen, so bemerkt man, wie zu erwarten war, dass die Mehrzahl derselben verändert erscheint; so geben Aluminiumsulfat und Ammoniumcarbonat einen schön violetten Lack. Eine der wichtigeren Reactionen, die von Tannin und Gelatine, bleibt normal; der Versuch giebt eine entfärbte Flüssigkeit wie mit einem Naturwein, aber nur unter der Bedingung, dass eine ausreichende Menge Gelatine angewandt wird. *(Répertoire de Pharmacie. Tome X. pag. 497.)* *C. Kr.*

Ueber die physiologische und therapeutische Wirkung von Resorcin theilt Dr. Pérardon Folgendes mit: Bei dem Menschen bewirkt nach seinen Beobachtungen Resorcin in Gaben von 2 g. an immer ein Sinken der Temperatur, das eine Viertelstunde nach Einnahme des Medicamentes sich zeigt und noch mehrere Stunden lang dauern kann. Resorcin kann schon bei Gaben von 3,50 g. üble Zufälle hervorrufen, aber es führt sie selbst bei Gaben von 7 bis 10 g. noch nicht sicher herbei.

Die Thiere sind widerstandsfähiger gegen die Einwirkung von Resorcin. Resorcin hat unstreitig die Eigenschaft, die Temperatur

1) Vergl. Archiv der Pharmacie, XX. Bds. 5. Heft. Seite 384.

im Nervenfieber zu erniedrigen. Diese Temperaturabnahme variirt zwischen 0,2° und 3°. *(Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome VI. pag. 487. Journ. de thérap.)* *C. Kr.*

Vorkommen von Mangan auf der Oberfläche von Felsen. — Boussingault fand in Küstenflüssen Venezuelas im Gerölle Quarzstücke, die auf ihrer Oberfläche durch rothes Eisenoxyd oder eine schwarze graphitähnliche Substanz gefärbt waren. Dieser festhaftende Ueberzug war höchstens $^1/_{10}$ Millimeter dick. Eine im Laboratorium von Santa-Fé-de-Bogotá vorgenommene Untersuchung zeigte dem Verf., dass diese schwarze Farbe nicht, wie er vermuthet hatte, von Kohle herrührte, sondern aus Manganhyperoxyd bestand. Diese schwarze Färbung zeigt sich auch an Granitfelsen, wie dies A. v. Humboldt bei seinen Reisen auf den Strömen Südamerikas, besonders an den Fällen des Orinoco beobachtete. Die gleiche Erscheinung findet sich an den Syenitfelsen bei Syene am Nil und ebenso an Felsen am Congo in Centralafrika. Nach Analysen von Children besteht dieser schwarze Ueberzug auf Granit vom Orinoco, ebenso wie der auf den Syenitfelsen am Congo, aus Eisen- und Manganoxyden. Bemerkenswerth ist, dass diese Färbungen von Felsen bis jetzt nur bei Flüssen von periodischem Wachsen sich finden, deren gewöhnliche Temperatur 24 — 28° ist, und die nicht über Kalk- oder Sandstein, sondern über Granit, Gneiss oder Hornblendeschiefer laufen. Berzelius untersuchte den schwarzen Ueberzug der Felsen von Syene und constatirte darin ebenso wie in dem des Granites vom Orinoco und Congo die Vereinigung von Eisen und Mangan. Berzelius meint, die Flüsse nehmen diese Oxyde nicht aus ihrem Flussbette, sondern unterirdische Mineralquellen führten sie ihnen zu. In vielen Thermalquellen ist Mangan aufgefunden worden. So fand Berzelius in 1000 Theilen der heissen Quellen Karlsbads 0,003 bis 0,007 Mangancarbonat. Die Ablagerungen dieser Quellen enthalten gleichfalls Mangan.

Verf. fand, dass die in den Anden entspringende Quelle von Coconuco eine relativ grosse Menge Mangan enthält und einen Niederschlag bildet, welchen derselbe schwarze Ueberzug bedeckt, wie ihn die Felsen des Orinoco zeigen. Das Wasser dieser Quelle besitzt eine Temperatur von 73° und enthält eine grosse Menge Kohlensäure. Die an den von der Quelle bespülten Felsen gebildete Ablagerung ist im Inneren weiss und auf der Oberfläche schwarz. Wird ein Stückchen dieser Ablagerung vor dem Löthrohre erhitzt, so verändert sich seine weisse Farbe in schwarz. Die Analyse ergab für diese Ablagerung folgende Zusammensetzung:

Calciumcarbonat	74,2
Mangancarbonat	21,0
Magnesiumcarbonat	4,0
Natriumsulfat und Chlornatrium	1,0
	100,2.

Die schwarze Färbung der Ablagerung an ihrer Oberfläche rührt zweifellos von einer Ueberoxydirung vom Oxydule des Mangancarbonates bei seinem Contact mit der Luft her. Flusswasser enthält oft Spuren von Mangan und ebenso Quellwasser, das aus rothem oder buntem Sandsteine entspringt, sowie das Rheinwasser. Meerwasser enthält, wie Dieulafait nachwies, gleichfalls Mangan. Die Gelehrten der Challengerexpedition fanden oft ganze Regionen des Meeresbodens von manganhaltigen Ablagerungen bedeckt, sowie Korallen und Muscheln damit überzogen. Gümbel schreibt dieses Vorkommen des Mangans dem Hervorquellen von submarinen Thermalquellen auf vulcanischem Meeresboden zu, die durch ihre Kohlensäure Mangancarbonat gelöst enthielten.

Das Meer und die Flüsse enthalten somit Kohlensäure, welche die Auflösung von unlöslichen Carbonaten befördert. Wenn nun durch irgend einen Umstand dieses Gas entweicht, so schlagen sich die Salze nieder; die Carbonate des Eisenoxyduls und Manganoxyduls, einmal in Contact mit dem Sauerstoff der Luft, oder mit dem im Wasser gelösten Sauerstoff, werden in ihrer Zusammensetzung durch Ueberoxydation ihrer Basen verändert: das Eisencarbonat giebt ein rothes Sesquioxyd, das Mangancarbonat ein schwarzes Dioxyd oder ein Sesquioxyd. *(Annales de Chimie et de Physique. Série 5. Tome XXVII. pag. 289.)* *C. Kr.*

Ueber verschiedene Eigenschaften der Blausäure berichtet Ch. Brame: Gasförmige Blausäure bewirkt in Eiweiss und in einer Albuminlösung eine kaum bemerkbare Trübung. In Wasser gelöste Blausäure veranlasst in reinem Albumin oder dessen wässriger Lösung einen reichen Niederschlag. Die Conservirung der Cadaver von durch Blausäure vergifteten Thieren dauert ein Jahr. Nach Verlauf mehrerer Monate verlieren Cadaver von mit Blausäure eingespritzten oder vergifteten Thieren, in Deckelgläsern aufbewahrt, allen Geruch nach dieser Säure und nehmen jenen des Ammoniumformiates an, das sich in der serösen Flüssigkeit findet. Das Ammoniumformiat bildet direct aus Ameisensäure und Ammoniak bebereitet ein krystallinisches zerfliessbares Salz, zu dessen Erlangung die Lösung bei Luftabschluss über Schwefelsäure abdampfen muss. Bei den Einbalsamirungen mit Blausäure wird es nöthig sein, nach dieser Säure eine kleine Menge eines Wasser absorbirenden und sich verhärtenden Körpers (Chlorzink) in den Cadaver einzuführen. *(Répertoire de Pharmacie. Tome X. pag. 498.)* *C. Kr.*

Physiologische Wirkung des Collidins. — Marcus und Oechsner de Coningk theilen mit, dass in der früher (vergl. S. 59) von ihnen über diesen Gegenstand gemachten Veröffentlichung Folgendes zu berichtigen ist.

Das von ihnen verwandte Collidin besitzt wohl die angegebenen Eigenschaften. Diese Eigenschaften unterscheiden es von dem durch Anderson im Oleum animale Dippelii entdeckten Collidin eben so gut wie von dem Collidin, das Gréville-Williams in ungereinigtem, von Cinchonin herrührendem Chinolin auffand. Die Base, welche den Gegenstand der Untersuchung bildet, um die es sich handelt, ist das β-Collidin, welches durch Oechsner de Coningk in dem von Cinchonin herrührenden ungereinigten Chinolin entdeckt wurde und das folglich die Base von Gréville-Williams begleitet. *(Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome VII. pag. 72.)* *C. Kr.*

Die Reduction von Nitraten in der Ackererde betreffend kamen Dehérain und Maquenne zu folgenden Schlüssen: Die Nitrate entbinden, wenn sie sich in Ackererde reduciren, Stickstoff, bilden Kohlensäure und unter gewissen, bis jetzt noch nicht bestimmten Bedingungen, Stickoxydul. Die Reduction der Nitrate erfolgt nur in Ackererde, welche in grossem Verhältniss organische Stoffe enthält.

Die Verf. beobachteten diese Reduction nur wenn die Luft in dem Boden gänzlich ihres Sauerstoffes beraubt war. Schlösing und Muntz haben festgestellt: Dass Erde, die fähig ist Nitrate zu bilden, diese Eigenschaft verliert, wenn man sie über 100° erhitzt; dass die Salpeterbildung in einer Erde aufhört, die der Einwirkung von Chloroformdämpfen ausgesetzt ist, und dass eine durch Wärmeeinwirkung unfruchtbar gemachte Erde die Eigenschaft, Salpeter zu bilden, durch Mischung mit kleinen Mengen salpeterbildender Erde wiedererhält. Die Verf. ahmten diese Verfahrungsweise nach, erkannten jeweils die An- oder Abwesenheit von Nitraten mit Hülfe einer schwefelsauren Ferrosulfatlösung und fanden so, dass Erde durch Erhitzen die Eigenschaft, Nitrate zu reduciren, verliert. Man darf aber keine zu grosse Menge Erde nehmen, da man eine solche nur schwer in allen Theilen erhitzen kann. Wird Erde dem Einflusse von Chloroformdämpfen ausgesetzt, so hört sie auf, Nitrate reduciren zu können. Hat Erde durch Einwirkung von Wärme ihre reducirende Eigenschaft verloren, so gewinnt sie dieselbe wieder, wenn man sie mit normaler Erde mischt. *(Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome VI. pag. 508. Ac. d. Sc., 95, 691, 732, 82.)* *C. Kr.*

Reduction von Nitraten in Ackererde. — Dehérain und Maquenne brachten, um die Natur des Fermentes zu bestimmen, das, in der Ackererde enthalten, die Nitrate reducirt, in eine 250 C.C. fassende Flasche Gartenerde mit einer etwa einprocentigen Zuckerlösung und 2 g. Kaliumnitrat; die sorgfältig mit Flüssigkeit gefüllte Flasche wurde mit einem Ableitungsrohr versehen und auf etwa 35° erwärmt. Die Gährung zeigte sich nach 10 Tagen; zahl-

reiche, anfangs in der Erde gebundene Gasblasen, wurden frei und konnten gesammelt werden. Die Gährung liefert in voller Thätigkeit in einem Tage beinahe $^1/_4$ Liter Gas; die erste gesammelte Probe ergab eudiometrisch analysirt folgende Zusammensetzung:

Kohlensäure . .	80,5
Stickoxydul . .	8,2
Stickstoff . . .	11,3

Das Gas enthielt, nachdem es seiner Kohlensäure beraubt worden war, 42,3 Procent Stickoxydul. Dieses Gas rührte von einer ziemlich langsamen Gährung her, bei welcher die 2 g. Nitrat verschwunden waren. Man füllte in dieselbe Flasche von neuem Zucker und Nitrat, die Gährung wurde sofort wieder erregt und am folgenden Tage lieferte sie in voller Thätigkeit ein Gas von folgender Zusammensetzung:

Kohlensäure . .	67,3
Wasserstoff . .	31,5
Stickstoff . . .	1,2.

Die Natur der erhaltenen Gase wechselt mit der Energie der Gährung und dem Momente des Probenehmens. Das aus der Flasche durch die Gasentwicklung ausgetriebene Wasser bedeckt die Oberfläche des Quecksilbers der Wanne und zeigt den charakteristischen Geruch der Buttersäure. Diese Thatsache, sowie der Umstand, dass sich Wasserstoff in dem entwickelten Gase findet, machten es wahrscheinlich, dass das Ferment das Buttersäureferment von Pasteur ist, welches Van Tieghem unter dem Namen Bacillus amylobacter beschrieben hat.

Eine mikroskopische Untersuchung der gährenden Flüssigkeit liess die Verf. eine Menge von Vibrionen erkennen, die alle charakteristischen Merkmale des Bacillus amylobacter und besonders das Blauwerden durch Jod zeigen. *(Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome VII. p. 52. Ac. d. sc., 95, 854, 1882)* · C. Kr.

Ueber die Gährung von Nitraten berichten Gayon und Dupetit: Abflusswasser, dem 0,020 g. Kaliumnitrat zugesetzt war, wurde mit in Zersetzung begriffenem Harn eingesät; das Nitrat verschwand nach und nach und die Flüssigkeit füllte sich mit mikroskopischen Organismen. Fortgesetzte Culturen bewirkten die Reduction von 0,100 g. und selbst von 0,200 g. Kaliumnitrat pr. Liter. Ueber diese Grenze hinaus hört das Abflusswasser auf zu genügen; ersetzt man dasselbe jedoch durch eine Hühnerbrühe, die mit einer verdünnten Kalilösung neutralisirt war, so kann man bis zu 5 % Nitrat vollständig zersetzen und die Zersetzung von 10 % beginnen. Die Microben, welche sich hierbei entwickeln, sind wohl die Ursache der Salpeterzersetzung, denn wenn man durch Hitze die Aussaat

unfruchtbar macht, oder wenn man der Flüssigkeit Chloroform oder Kupfersulfat zusetzt, bleibt das Kaliumnitrat unverändert. Werden die Organismen an einer grossen Oberfläche und in Berührung mit der atmosphärischen Luft cultivirt, so ist ihre Wirkung wenn nicht ganz aufgehoben, so doch wenigstens beträchtlich verringert. Die günstigste Temperatur ist zwischen 35° und 40°. Die Gegenwart organischer Stoffe ist nöthig, auch ist Hühnerbrühe besser als Abflusswasser. Es sind jedoch nicht alle organischen Stoffe gleich gut geeignet. Unter denen, die versucht wurden: Olivenöl, Mandelöl, Glycerin, Glycol, Zucker, Alkohole der Fettreihe, Tartrate etc. gaben Zucker, gewöhnlicher Alkohol und besonders Propylalkohol die besten Resultate.

Die Oele werden rasch verseift. Carbolsäure und Salicylsäure in der gewöhnlichen antiseptischen Menge oder auch in grösseren Mengen angewandt, hinderten das Leben des desoxydirenden Microbes nicht, sondern sie verschwanden sogar vollständig mit dem Nitrate, gerade wie Zucker und Propylalkohol. Bei günstigen Bedingungen der Temperatur und des Mittels zeigt, selbst mit künstlichen Flüssigkeiten, die Zersetzung der Nitrate den ganzen Verlauf einer energischen Gährung; es begleitet sie eine rasche Entwicklung von Microben, vielen Gasblasen und dickem Schaum. Man verwandelt so etwa 1 g. Kaliumnitrat pr. Liter im Tage. Das Gas, welches sich entwickelt, ist reiner Stickstoff: übrig bleiben Ammoniak und möglicherweise Amidderivate des angewandten organischen Stoffes.

Der Sauerstoff bildet Kohlensäure, die in der Flüssigkeit als neutrales Carbonat oder Bicarbonat zurückbleibt. Der organische Stoff lässt demnach die Producte der Gährung des Nitrates neue Verbindungen eingehen. *(Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome VI. pag. 506. Ac. d. sc., 95, 644, 1882.)* *C. Kr.*

Ueber die atmosphärische Salpeterbildung berichten Muntz und Aubin, die während einem Monate auf dem Pic du Midi das in der Luft enthaltene Wasser auf seinen Gehalt an Salpetersäure untersuchten. In allen ihren Beobachtungen, die 6 Regen, 3 Nebel und 4 Schneefälle umfassen, constatirten sie eine fast vollständige Abwesenheit von Nitraten; nur in 2 Fällen fanden sich Spuren von Nitraten in Mengen unter 0,1 mg. in 10 Litern.

Die Verf. nehmen an, dass die atmosphärische Salpeterbildung in den niedrigeren Regionen der Atmosphäre erfolgt, in der Zone, die zwischen dem Niveau des Erdbodens, des Meeres und der mittleren Höhe der Wolken liegt, in der Zone, die der Aufenthaltsort der Gewitter ist.

Das Ammoniumnitrat, das sich dort bildet, bewegt sich in Form von Staub nicht höher, als der organisirte Staub, den Pasteur in den niederen Theilen der Atmosphäre fand und der mit ihm wegen

seiner ausserordentlichen Feinheit verglichen werden kann. *(Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome VII. pag. 52. Ac. d. sc., 95, 919. 1882.)* C. Kr.

Ueber eine vergängliche Entfärbung von gelben Diamanten berichten Chatrian und Jacobs. Südafrika liefert eine grosse Menge gelber Diamanten, die ohne diese Färbung einen fünf bis sechsfachen Werth besitzen würden. Neuerdings verbreitete sich das Gerücht, es sei gelungen, diese Diamanten zu entfärben.

Die Verf. kennen mehrere Kaufleute, die eine Parthie weisser Diamanten zu hohem Preise an sich brachten, aber nach einem kurzen Waschen fanden, dass es gelbe Diamanten waren, die man in Lösungen von der Complementärfarbe der Steine getaucht hatte, wodurch sie, nachdem man sie herausgenommen hatte, weiss erschienen.

Der Erfolg dieser Anwendung des Gesetzes der Complementärfarben ist nur von kurzer Dauer, denn ein einfaches Waschen genügt, den Steinen die natürliche gelbe Farbe wieder zurückzugeben. Eine dünne Schicht von blau reicht hin, dem gelbsten Diamant eine reine weisse Farbe zu geben, ohne dass er hierdurch von seiner Durchsichtigkeit und seinem Glanze einbüsst. *(Journal de Pharmacie et Chimie. Série 5. Tome VI. pag. 509. Ac. d. Sc., 95, 759, 1882.)* C. Kr.

Chiapflanzen (s. Arch. d. Pharm. 1882. Bd. XX. S. 792 ff.) hat John M. Maisch zu weiteren Untersuchungen gezogen. Ohne Zweifel ist es eine Salvia, aber weder S. hispanica noch S. Columbaria, sondern viel eher S. polystachya, jedoch in mehreren Punkten von den Beschreibungen Kunth's und De Candolle's abweichend. In manchen Gegenden von Texas wird der Samen von Plantago Psyllium als Chiasamen verkauft. *(American Journal of Pharmacy. Vol. LIV. 4. Ser. Vol. XII. pag. 585.)* R.

Wirkungen des Jodpentabromids auf ätherische Oele. McClellan Forney stellte sich zu diesen Versuchen das Jodpentabromid (JBr^5) dar durch Lösen von 7,734 g. Jod in 24,360 g. Brom. Die angewandten Oele waren beste Handelswaare und rein. Das Verfahren bestand darin, dass 5 bis 6 Tropfen des ätherischen Oels auf ein Uhrglas gebracht und 1 Tropfen Pentabromid zugefügt wurde. Correspondirende Versuche wurden in der Weise angestellt, dass dasselbe Oel vorher mit 25 % Terpenthinöl und mit 25 % 95procentigem Alkohol gemischt wurde. Folgende Tabelle ergiebt die Resultate:

Oele.	Reine Oele.		Oele + 25 % Terpenthinöl.		Oele + 25 % Alkohol.	
	Reaction.	Farbe.	Reaction.	Farbe.	Reaction.	Farbe.
Anis . .	heftig; spritzend	braunroth	sehr heftig	gelblich braun	lebhaft; leichtes Aufbrausen u. Spritzen	braunroth
Bay . . .	heftig; starke Effervescenz; spritzen	bräunlich grün	-	farblos oder gelblich	-	olivengrün
Bergamott .	-	olivengrün	-	bräunlich, dann grünlichgelb	-	bräunlich
Bernstein (rectif.) .	schwach	wolkig grün, schwarzer Niederschlag	kräftig; aufbrausend; leicht spritzend	braunroth	leichtes Aufbrausen	wolkig olivenfarb., schwarzer Ndschlg.
Campher .	heft.; st. Efferv.; spr.	bräunlich roth	sehr heftig	bräunlich roth	lebhaftes Aufbrausen	braunroth
Cassia . .	langsam, schwaches Aufbrausen	grünlich braun	lebhaftes Aufbrausen	wolkig, schwarzbraun	schwach. Aufbrausen	wolkig, bräunlichgelb
Citronen .	heftig; lebhafte Effervescenz; spritzen	bräunlich gelb	sehr heftig	wolkig, dunkelgelb	lebhaft; schwache Efferv. u. spritzen	gelbe und braune Schichten, nicht mischbar
Copaiva .	schwach; leichte Effervesc.; grüne Dämpfe	grün	lebhaft; Efferv.; grüne Dämpfe	bräunlich, dann olivengrün, schwarzer Niederschlag	schwach; grüne Dämpfe	grün
Croton . .	keine	grünlich gelb	lebhafte Efferv.	braunroth	keine	wolkig, gelb
Cubeben .	heftig; starke Effervescenz; spritzen	grünlich gelb, nach Mischen u. Rühr. dunkelgr.	sehr heftig	wolkig, tintig, dann klar, olivengrün	wie bei dem reinen Oel	dunkel zu hellgrün
Fenchel .	-	braunroth	-	dunkel braun	schwache Efferv.	rothbraun
Fichte (spruce) .	-	dunkelbraun	-	röthlich braun	lebhaft; schwache Efferv.; spritzen	hellbraun
Krauseminze	-	wolk. schwärzlich braun	-	dunkel braun	wie das reine Oel, schwaches Spritzen	dunkelbraun
Kümmel .	-	grünlich gelb	-	röthlich braun	schwache Efferv.	wolkig, bräunl. gelb
Lavendel .	-	grünlich braun	-	grünlich braun	lebhaft; schwache Efferv.	gelblich braun

Mandel (bitter) .	keine	orangeroth	schw. Reaction und Spritzen	bräunlich gelb	keine	orangeroth
Nelken . .	heftig; starke Effervescenz; spritzen	brauner Bodensatz	sehr heftig	dunkel braun	lebhaft; schwache Efferv.	wolkig, gelb
Orangen .	-	schwarzer Niederschlag	-	wolkig, schmutzig violett, dann klar, dunkel gelb	lebhaft; schwache Efferv. u. Spritzen	bräunlich gelb, brauner Ndschlg.
Pfefferminze	-	wolk., schwärzlich braun	-	wolkig, purpurschwarz, dann blauschwarz, tintegrün	-	hell grün, dann wolkig
Pferdeminze	-	bräunlich roth	-	strohgelb	lebhafte Efferv.	bräunlich roth
Piment .	-	grünlich braun	-	grünlich braun	lebhaft; schwache Efferv. u. Spritzen	wolkig, grünlich braun
Rainfarrn .	-	bräunlich gelb, dann farblos	-	röthlich gelb	-	gelbe u. rothe Schichten, nicht mischbar
Rosmarin .	-	röthlich braun	-	röthlich braun	wie das reine Oel	röthlich braun
Sadebaum .	-	grünlich braun	-	grünlich braun	lebhaft; schwache Efferv. u. Spritzen	wolkig, gelblich braun
Sassafras .	-	gelblich, dann hellgrau	-	röthlich gelb	wie das reine Oel	hellbraun
Schierling .	-	bräunlich gelb	-	bräunlich gelb	lebhaft; schwache Efferv. u. Spritzen	wolkig, gelblich-braun
Speerminze	-	-	-	röthlich braun	-	bräunlich gelb
Wachholder	-	grün, schwarzer Niederschl.	-	seegrün	-	grüne und braune Schichten, nach dem Mischen dunkelgrün
Wintergrün	schwach; geringe Efferv.	röthlich braun	etwas kräftiger als das reine Oel	strohfarbig	schwache Efferv.	wolkig gelb
Zimmt (Ceylon) .	heftig; starke Effervescenz; spritzen	wolkig, schwärzl. braun	sehr heftig	olivengrün, dann grünlich schwarz	-	gelblich bis grünlich braun.

Das Verhalten der Oele von Zimmt, Cubeben, Wachholder, Citronen, Orange, Pfefferminze und Rainfarrn unter den obigen Verhältnissen scheint Aufmerksamkeit zu verdienen. Wenige Fälle ausgenommen, entwickeln sich während der Reaction violette oder citronengelbe Dämpfe. Terpenthinöl verstärkt die Reactionen, Alkohol schwächt sie ab. *(American Journal of Pharmacy. Vol. LIV. 4. Ser. Vol. XII. pag. 546 seq.)* *R.*

Den Coloradokäfer (Doryphora decemlineata) benutzte John D. Forbes zu etlichen Versuchen.

1) Mit lebendigen Käfern. Die Thiere wurden in einem Mörser zerstampft und mit verschiedenen Lösungsmitteln behandelt. Alkohol gab ein dunkles öliges Extract mit dem charakteristischen Geruch des Käfers, das mit einer gleichen Menge Harzcerat gemischt auf der Haut keinen Reiz bewirkte. Das in Alkohol wieder gelöste Extract, mit Schwefelkohlenstoff gemischt, trennte sich in drei Schichten, deren unterste dunkelbraun und in Wasser löslich war. Weder diese, noch die beiden hellgelben Schichten irritirten die Haut.

Essigäther gab eine Tinctur, die mit Schwefelkohlenstoff behandelt sich ebenfalls in drei Schichten trennte, deren keine Cantharidin aufwies.

Benzin als Menstruum und das Product mit Schwefelkohlenstoff gemischt, ergab ein dunkles Oel und Extractivstoff, aber keine Spur von Cantharidin.

Die Käfer wurden mit Kalilösung erschöpft, die Flüssigkeit mit Säure neutralisirt, eingedampft, der Rückstand mit Wasser behandelt, das Ungelöste mit Alkohol aufgenommen. Nach dem Verdunsten hinterblieb eine dunkle, körnige Masse, die mit dem gleichen Gewicht Harzcerat gemischt, nach 3 Stunden leichten Reiz und Röthe der Haut bewirkte.

2) Mit getrockneten Käfern. Die Thiere wurden durch Aether getödtet, getrocknet, gepulvert und mit Chloroform erschöpft. Bei Behandeln des Products mit Schwefelkohlenstoff wurde eine oben schwimmende dunkle ölige Schicht und eine schwerere, hellbraune Flüssigkeit erhalten, von welchen die Erstere, auf die Haut zweier Personen gebracht, eine brennende, prickelnde Empfindung bewirkte, worauf sich nach zwölf Stunden unter der gereizten Fläche Blasen bildeten. Die zur Trockne verdampfte restirende Flüssigkeit bewirkte mit Harzcerat gemischt nur geringe Irritation.

Es folgt daraus, dass der Kartoffelkäfer eine blasenziehende Substanz enthält, es ist aber noch nicht ermittelt, ob dieselbe mit Cantharidin identisch ist. *(American Journal of Pharmacy. Vol. LIV. 4. Ser. Vol. XII. pag. 550.)* *R.*

Versuche mit glycerinborsaurem Natrium und Calcium führten Le Bon zu folgenden Schlüssen über die flüchtigen Producte der Fäulniss:

1) Die desinficirende Kraft eines Antisepticums steht im umgekehrten Verhältnisse zum Alter der faulenden Substanz. Eine 6 Tage alte Lösung von zerkleinertem Fleisch wird viel weniger des antiseptischen Mittels erfordern, als wenn sie z. B. 2 Monate aufbewahrt wurde, zu welcher Zeit sie die zehnfache Menge verlangt.

2) Wollen wir die antiseptische Kraft eines Mittels dadurch abschätzen, indem wir es zur Normallösung zerkleinerten Fleisches (1 : 10) zusetzen, so zeigen sich als die wirksamsten Mittel: übermangansaures Kali, Kalkhypochlorit, mit Essigsäure angesäuerter Eisenvitriol, Carbolsäure und Kali- und Natron-Glyceroborat. Um z. B. 10 Cubikcentimeter obiger Fleischlösung zu desinficiren, sind erforderlich: 500 Cubikcentimeter gesättigter Salicylsäurelösung, 80 gesättigter Carbolsäurelösung, 80 einer 10procentigen Lösung von Natron-Glyceroborat und nur wenige Tropfen einer 1procentigen Lösung von übermangansaurem Kali.

3) Zwischen der desinficirenden Wirkung eines Antisepticums und seiner Wirkung auf Microben besteht kein Parallelismus, so ist z. B. übermangansaures Kali ein mächtiges Desinfectionsmittel, hat jedoch auf diese Organismen keine Wirkung. Andrerseits hindert Alkohol lange Zeit ihre Entwickelung, ist aber ein nur sehr schwaches Desinfectionsmittel.

4) Zwischen der Kraft eines Antisepticums, Fäulniss zu verhüten, und seiner Kraft, eingetretene Fäulniss zu hemmen, besteht ebenfalls kein Parallelismus. Alkohol und Carbolsäure sind zwar kräftige Schutzmittel gegen Fäulniss, haben aber der einmal eingetretenen Fäulniss gegenüber nur schwache Wirkung. Deshalb wirkt die in der Chirurgie angewandte Carbolsäure mehr als Präservativ denn als Antisepticum.

5) Mit Ausnahme einer sehr geringen Zahl von Substanzen, wie Quecksilbersublimat und andere starke Gifte, hat der grössere Theil der jetzt benutzten Antiseptica, besonders die Carbolsäure, eine nur sehr schwache Wirkung auf Bacterien. Werden 20 Cubikcentimeter der obigen Normalfleischlösung mit 50 oder selbst 100 Cubikcentimeter gesättigter Carbolsäurelösung gemischt, so verlieren die grössern Bacterien ihre Beweglichkeit, während die kleineren ihre Lebens- und Reproductionskraft beibehalten. Le Bon hat 4 Monate alte carbolisirte Lösungen, die an Bacterien reich sind. Statt ein Vernichter der Bacterien zu sein, scheint die Carbolsäure das beste Conservirungsmittel ihres Lebens zu bilden.

6) Die bisherigen Versuche mit den Leichenalkaloïden (Ptomaïnen) haben die Frage nicht gelöst, ob die während der Fäulniss entwickelten riechenden flüchtigen Alkaloïde giftig sind oder nicht, da ja diese bei den Versuchen in die Versuchsthiere eingeführten Fäulnissproducte Bacterien enthalten, welchen die giftigen Wirkungen zugeschrieben werden können oder auch nicht. Nach mancherlei Experimenten brachte Le Bon eine Anzahl Frösche in ein Gefäss, dessen Boden mit einer Schicht Normalfleischlösung bedeckt war. Bei Beginn der Fäulniss, als sich grosse Mengen Schwefelwasserstoff und andere fötide Producte entwickelten und die Flüssigkeit von Bacterien wimmelte, schienen die Frösche dabei nicht im Geringsten zu leiden; hätte man jedoch den kleinsten Theil

dieser Flüssigkeit einem Elephanten injicirt, so würde das Riesenthier unfehlbar vergiftet worden sein. Diese 2 Monate lang aufbewahrte Flüssigkeit war bei subcutaner Injection für die Frösche unschädlich, tödtete sie jedoch in wenigen Minuten, wenn sie gezwungen wurden, ihre Ausdünstung einzuathmen. Es besteht folglich auch kein Parallelismus zwischen den giftigen Eigenschaften einer faulenden Flüssigkeit und ihrer Ausdünstung. Es scheint im Gegentheil ein umgekehrtes Verhältniss stattzufinden, d. h. je frischer die Flüssigkeit ist, desto giftiger ist diese, je älter sie ist, desto giftiger sind ihre Exhalationen.

7) Die kleine Menge dieser giftigen flüchtigen Alkaloïde, welche eingeathmet das thierische Leben endet, stellt dieselben in ihrer Giftigkeit neben Nicotin, Blausäure und andere starke Gifte.

8) Le Bon's Versuche zeigen, wie Unfälle beim Exhumiren lange begrabener Leichen entstehen konnten. Die Luft alter Kirchhöfe ist zwar fast frei von Microben, aber trotzdem äusserst giftig. Die durch Microben entstehenden flüchtigen Fäulnissproducte scheinen also eine wichtige Rolle in contagiösen und Infectionskrankheiten zu spielen. *(Comptes rendus. — American Journal of Pharmacy. Vol. LIV. 4. Ser. Vol. XII. pag. 581—583.)* *R.*

Die Vorzüge der Oleate vor gewöhnlichen Salben bei Behandlung von Hautkrankheiten sind nach Shoemaker ihr tiefes Eindringen. Die Oelsäure begünstigt die Fähigkeit, schnell in den animalischen Organismus einzutreten, und macht jedes mit ihr vereinigte Salz thätiger und wirksamer. Oleate sind frei von Ranzigkeit, reinlicher in der Anwendung, ökonomischer und antiseptisch wirksam. Zinkoleat ist von grossem Werthe gegen Hyperidrosis, Osmedrosis und Eczema vesiculosum, Kupferoleat gegen Tinea; Thonerdeoleat hindert muco-purulente Abscheidungen, Eisenoleat besitzt eine mild adstringirende Wirkung, Arsenoleat ist sehr wirksam gegen Lupus und die geschwürige Form von Epithelioma und wird besser vertragen als andere Arsenikpräparate. Um Wirkung zu erhalten, muss die leidende Fläche vorerst durch Abrasiren gereinigt werden. Silberoleat ist eine gute örtliche Application gegen Erysipelas und bewirkt über alte chronische Geschwüre gestreut einen gesunderen Status; es ist nützlich gegen Carbunkel und Schwären und verhindert in den ersten Stadien angewandt oftmals die Entstehung von Pusteln. *(Chicago Medical Review. — American Journal of Pharmacy. Vol. LIV. 4. Ser. Vol. XII. pag. 584.)* *R.*

C. Bücherschau.

Commentar zur Pharmacopoea Germanica editio altera. Herausgegeben von Dr. Hermann Hager. Mit zahlreichen in den Text gedruckten Holzschnitten. 2. und 3. Lieferung. Berlin 1883. Verlag von J. Springer.

In den vorliegenden zwei Lieferungen werden 29 Artikel der Pharmakopöe, Acid. hydrochlor. crudum bis Amylium nitrosum, commentirt. „Commentirt" ist aber eigentlich nicht der richtige Ausdruck, denn was Verf. in seinem Commentar bietet, ist nicht eine Besprechung, Erläuterung und Ergänzung des Textes der Pharmakopöe, die meisten Artikel sind vielmehr eingehende Abhandlungen und Monographieen. 16 Seiten über Acid. lacticum, 21 Seiten über Acid. phosphoricum, und über Acid. pyrogallicum, von dem Niemand recht weiss, zu welchem Zweck es überhaupt in die Pharmakopöe aufgenommen wurde, 7 Seiten! Diese Weitläufigkeit wird zu einem Vorwurfe, den man dem neuesten hoch schätzenswerthen Werke Hager's nicht ersparen kann; das Buch wird zu theuer, denn, so ungemessen ausgedehnt es auch sein mag, die Anschaffung einer Anzahl anderer Bücher wird dem Apotheker dadurch doch nicht erspart. Wer im Besitz des Handbuches der Pharmac. Praxis mit dem Ergänzungsbande ist, und welcher Apotheker wäre das nicht, wird überdies recht viele Wiederholungen im Commentar antreffen.

Die in den vorliegenden beiden Lieferungen behandelten Artikel bieten dem Verf. wieder reichlich Gelegenheit zur Kritik; in Bezug auf den lateinischen Text geht fast kein Artikel leer aus, leider mit Recht. Wenn man die Fehler bedenkt, die Mylius (Pharmac. Centralhalle) in seinem vortrefflichen Referate über die Pharmakopöe, Hirsch in seiner, nebenbei gesagt zur Anschaffung höchst empfehlenswerthen „Vergleichende Uebersicht u. s. w.", und nun Hager in seinem Commentar aufdeckt, so möchte man wohl wünschen, dass der deutschen Pharmacie die Lächerlichkeit der Herausgabe einer lateinisch geschriebenen Pharmakopöe erspart geblieben wäre. Die sonstige Kritik Hager's betrifft meist den von der Pharmakopöe vorgeschriebenen Gang der Prüfung der Arzneistoffe; seine reiche practische Erfahrung, seine umfassende Kenntniss der einschlägigen pharmaceutischen Literatur lassen ihn fast immer das Richtige treffen. Die Anwendung des Fliesspapieres zum Benetzen mit Silberlösung bei der Prüfung der Salzsäure auf Arsen bezeichnet er als eine sehr verfehlte Verbesserung seiner Methode; nur die Verwendung von Pergamentpapier schütze vor Täuschung. Gegen den Gebrauch des „widerlich riechenden, sogar scheusslich stinkenden Schwefelwasserstoffs" eifert Verf. zu wiederholten Malen; bei der Prüfung der Weinsäure und mancher anderer Präparate ist der Schwefelwasserstoff allerdings sehr leicht zu entbehren.

Wenn oben gesagt wurde, dass der Commentar sehr zur Weitläufigkeit neigt, so mag noch zu bemerken gestattet sein, dass auch Manches im Commentar steht, was überflüssig ist; es scheint doch in der That nicht nöthig, dass uns der Commentar lehrt, dass wir Civita Vecchia „tschiwīta wekkīa" und Williamson „uilljämsn" aussprechen sollen. Bei Ammonium chloratum bemerkt Verf., dass er wie viele andere Chemiker den Ausdruck Ammon gewählt habe für Ammoniak, weil dieses Wort bei öfterer Wiederholung dem Ohre zuwider sei; er hätte dann aber auch nicht an anderer Stelle das

monströse saponificabel an Stelle des gut deutschen Wortes verseifbar gebrauchen sollen.

Die beiden Lieferungen sind wieder mit sehr vielen schönen Abbildungen ausgestattet.

Dresden. *G. Hofmann.*

Correspondenzblatt des Vereins deutscher Mineralwasserfabrikanten.

Unter der Bezeichnung „Verein deutscher Mineralwasserfabrikanten" ist im Laufe des vergangenen Jahres eine Anzahl der bekannteren grösseren Firmen, unter principiellem Ausschluss aller ungebildeten Elemente, zu einem Verbande zusammengetreten. Als Zweck desselben wird die Wahrung gemeinsamer Standesinteressen, Förderung der Fabrikation auf wissenschaftlicher Grundlage bezeichnet und als Organ des Vereins ist unter obigem Titel ein Blatt gegründet, das in zwanglosen Heften erscheinen und die Leser von alle dem in Kenntniss setzen soll, was die Fortschritte in der Fabrikation betrifft.

Das vorliegende erste Heft giebt die Entstehungsgeschichte des Vereins, enthält ferner die festgestellten Statuten und ein Mitgliederverzeichniss, in dem eine Reihe von Namen, die dem Verein Erfolg sichern dürften. Unter B folgen Originalmittheilungen und als solche ein spec. Bericht über die Verhandlungen der in Wiesbaden stattgehabten Bäder-Versammlung und ferner eine Abhandlung von Dr. Raspe über Mineralquellen-Analysen, ihre Berechnung und Umrechnung zur Fabrikation künstlicher Mineralwasser etc. Unter C und D finden wir Auszüge aus den Journalen — Karlsbader Salz und Anlage von Eishäusern betreffend — und eine Patentliste; den Schluss bildet eine Besprechung der auf das Fach bezüglichen neuen Bücher.

Mit dem Erscheinen des Blattes ist ohne Zweifel eine wesentliche Lücke ausgefüllt und einem Bedürfnisse entsprochen. Dr. *Bertram.*

Das Vorschreiben. Anleitung zur Herstellung der Schilder in den Apotheken von O. Rothe.

Unter diesem Titel ist (bei G. Schmidt in Remscheid) ein 16 Seiten füllendes Heft erschienen, in dem Verfasser eine ausführliche Anweisung zur Herstellung der verschieden gebräuchlichen Schilder giebt. In der Einleitung bezeichnet derselbe als Hauptbedingung Deutlichkeit, Gleichförmigkeit und Dauerhaftigkeit. Kap. 1 handelt von den hierbei in Anwendung kommenden Materialien als Farben, Lacke etc. und werden die geeignetsten hervorgehoben; in Kap. 2 giebt Verfasser bewährte Vorschriften zu den verschiedenen Farbenmischungen und in Kap. 3 wird das Streichen der Schilder besprochen und was dabei zu beobachten. In Kap. 4 werden die verschiedenen Manipulationen beim Malen der Buchstaben ausführlich erörtert und dabei die Form und Art der Gefässe mit in Betracht gezogen.

Der Vollständigkeit wegen werden auch die Papierschilder, die Art ihrer Anfertigung, Anheftung und Lackirung besprochen.

Den Schluss bilden Vorschläge zur Darstellung moderner Schilder für die verschiedenen in den Apotheken zur Verwendung kommenden Gefässe, denen Zeichnungen und die gebräuchlichsten Schriftsätze beigedruckt sind. Der Inhalt des Schriftchens zeigt, dass der Verfasser sich eingehend mit dem Gegenstande beschäftigt, dass seine Rathschläge das Resultat vielfacher praktischer Versuche, und kann dasselbe allen denen empfohlen werden, die in die Lage kommen, Schilder zu ergänzen oder zu erneuern. Dr. *Bertram.*

Lippia Mexicana, eine neue Heilpflanze. Chem. und physiolog. Untersuchung der Bestandtheile und des therapeutischen Werthes etc., von Dr. med. V. Podwissotzki-Dorpat.

In der 20 Seiten starken Abhandlung beschreibt Verfasser zunächst diese zur Familie der Verbenaceen gehörige, in den feuchten Gegenden Südamerikas wildwachsende, strauchartige Pflanze. Während wir in den alten pharmakologischen Handbüchern noch eine grosse Zahl von Gewächsen, die dieser Familie angehören, als Heilpflanzen aufgeführt finden: Vitex Agnus Castus, Verbena jamaicens. u. officin., Lantana etc., sind diese aus den neuern vollständig verschwunden. Nachdem Verfasser die Eigenschaften und Wirkungen derselben besprochen, folgt das Resultat seiner Untersuchungen der Blätter und Blüthen von Lippia mexicana; er unterscheidet 4 verschiedene der aromatischen Gruppe nahestehende Körper, von denen als die wirksamsten ein als Lippienöl bezeichnetes sauerstoffhaltiges ätherisches Oel und ein leicht flüchtiger Campher aufgeführt werden. Als geeignetste Form wird die Tinctur (1 : 9) empfohlen; in ihrer Wirkung soll sie der Angelica, Valeriana etc. nahe stehen. Dr. *Bertram.*

Pharmaceutische Rundschau und Zeitung für wissenschaftliche und gewerbliche Interessen der Pharmacie in den vereinigten Staaten von Dr. Fr. Hoffmann. New-York.

Nach No. 1 des im Januar d. J. ausgegebenen ersten Bandes hat sich die Redaction die Aufgabe gestellt, in geordneter Uebersicht und sachverständiger, sorgfältiger Auswahl die Leser mit den werthvollsten praktischen und wissenschaftlichen Ergebnissen und Leistungen auf dem Gebiet der Pharmacie bekannt zu machen. Die Rundschau erscheint in deutscher Sprache und will gleichzeitig die Interessen der in Amerika lebenden deutschen Pharmaceuten berücksichtigen und in Gemeinschaft mit den europäischen Berufsgenossen für wünschenswerthe Reformen, Entwickelung und gedeihlichen soliden Fortschritt der Pharmacie wirken. Der Inhalt des 1. Heftes ist ein reichhaltiger; er betrifft ein Referat über die neue Ver. Staaten-Pharmacopoe, die pharmaceutische Erziehungsfrage, wie auch die Zeitfragen der Pharmacie überhaupt. Als Originalbeiträge folgt dann eine Abhandlung über Rhus colonoides Nutt. von Prof. C. Mohr, eine weitere über Prüfung des Petroleums, eine Besprechung der für die maass-analytischen Prüfungen von der Pharmacopoe verlangten Apparate und von Prof. Maisch ein Aufsatz, die Stellung der Pharmacie zu den Geheimmitteln in Nordamerika betreffend.

Unter der Rubrik „monatliche Rundschau" folgen dann eine Reihe von Auszügen aus den verschiedenen Journalen über Pharmacognosie, pharmaceutische Technik, chemische und pharmaceutische Präparate u. s. w. nebst praktischen Mittheilungen.

Den Schluss des Blattes bilden Preislisten und Ankündigungen verschiedener Art. Der Herausgeber hat sich ein grosses Ziel gesteckt, wir wünschen seinen Bestrebungen reichen Erfolg. Dr. *Bertram.*

Disinfezione e Mezzi Disinfettanti pel Dr. E. Reichardt. Prima Traduzione Italiana con note ed aggiunte sulla seconda edizione tedesca dal Dott. Dario Gibertini. Parma, Luigi Battei 1883.

Besser als die günstigste Kritik sprechen für ein Buch wiederholte Auflagen und in noch höherem Grade Uebertragungen in fremde Sprachen, denn

gerade letztere pflegen nur dann zu erfolgen, wenn etwas gleich Gutes in der Muttersprache des betreffenden Landes nicht existirt. So ist denn die zweite, vor bald zwei Jahren an dieser Stelle besprochene Auflage der Reichardt'schen Schrift über „Desinfection und desinficirende Mittel" jetzt auch ins Italienische übersetzt worden und zwar offenbar von vorzugsweise berufener Hand; denn sowohl die ziemlich umfangreiche Vorrede des Uebersetzers als auch seine sehr zahlreichen den Text begleitenden Anmerkungen zeigen aufs Deutlichste, dass derselbe auf dem behandelten Gebiete vollkommen zu Hause und allen Bestrebungen der öffentlichen Gesundheitspflege im In- und Auslande gewissenhaft gefolgt ist. Uebrigens zeigt ein Blick in die italienischen naturwissenschaftlichen Zeitschriften, dass in jenem Lande seit den letzten Jahren den Fäulnissvorgängen und ihren Gefahren für Leben und Gesundheit eine ganz besondere Aufmerksamkeit zugewendet und der ernstliche Versuch gemacht wird, manches hierin Versäumte nach Kräften nachzuholen, und kann es für uns nur erfreulich sein, wenn hierzu die Arbeiten unserer deutschen Gelehrten beitragen und benutzt werden können.

Heidelberg. Dr. *Vulpius.*

Die deutschen Volksnamen der Pflanzen. Neuer Beitrag zum deutschen Sprachschatze. Aus allen Mundarten und Zeiten zusammengestellt von Dr. G. Pritzel und Dr. C. Jessen. Hannover, Verlag v. Philipp Cohen. 1882.

Das vorliegende Buch, von dem bis jetzt nur der erste Theil, von Abies bis Vitis reichend, erschienen ist, während der zweite ausser dem Schluss ausführliche lateinische und deutsche Register bringen wird, führt nach den lateinischen Namen der Pflanzen alphabetisch geordnet den ganzen Reichthum unsrer deutschen Pflanzennamen (24000) vor, (aber nicht nur der deutschen Pflanzen, sondern es finden sich auch alle Handelspflanzen und Drogen mit gleicher Vollständigkeit behandelt). Jedem Namen findet sich die Gegend, in der er gebräuchlich, oder der Schriftsteller, dem er entlehnt ist, beigesetzt; kurze Erläuterungen am Kopfe der einzelnen Abschnitte heben häufig die Eigenschaften hervor, denen die Namen ihre Entstehung verdanken. Niemand wird sein Erstaunen über den hier aufgespeicherten Reichthum unterdrücken und dem Sammelfleisse der Verfasser seine Bewunderung versagen können. Freilich war auch zur Abfassung eines solchen Werkes Niemand geeigneter als der inzwischen verstorbene Pritzel, der Verfasser des bekannten thesaurus litteraturae botanicae, und sein Mitarbeiter, der schliesslich das Werk zu Ende führte, Jessen, Herausgeber einer bekannten Geschichte der Botanik.

Ich möchte das Werk gerade meinen Herren Collegen recht angelegentlich empfehlen, es kommt so oft vor, dass Vegetabilien in der Apotheke verlangt werden unter Namen, die dem häufig aus einer andern Gegend stammenden Handverkäufer durchaus fremd sind und widerwillig wird dann aus einem Allerweltskasten dispensirt; unser Buch dürfte in einem solchen Falle kaum jemals im Stiche lassen; ferner aber macht der Verfasser darauf aufmerksam, dass sich das Neubilden und Umbilden von Pflanzennamen gerade in der Apotheke beobachten lässt, hebt er doch auch mit besonderer Befriedigung hervor, dass ihm das von Herrn Senator Lehmann in der Rendsburger Apotheke sorgfältig geführte Verzeichniss zugänglich gewesen. Ich glaube nun, dass so vollständig scheinbar das Werk ist, viele der Herren Collegen noch reichlich Gelegenheit finden werden, ihr Scherflein zur weiteren Vervollständigung beizutragen und dass es keinem Zweifel unterliegt, dass auf diese Weise noch viel des Interessanten zu Tage kommen kann. *C. Hartwich.*

Halle a. S., Buchdruckerei des Waisenhauses.

C. Bücherschau.

Von dieser Zeitschrift erscheint monatlich ein Heft von 5 Bogen. Zwölf Hefte bilden einen Band. Ladenpreis für den Jahrgang 18 Reichsmark.

Empfangsanzeige.

Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft 4.
Repertor. für analytische Chemie. 6, 7.
Chemikerzeitung 21—28.
Pharmaceut. Centralanzeiger 11—14.
- Centralhalle 11—14.
Industrieblätter von Jacobsen 12—14.
Apothekerzeitung 10—13.
Pharmaceut. Zeitschrift für Russland 9—12.
Zeitschrift des Allg. Oestr. Apothekerver. 8, 9, 10.
Schweizer. Wochenschrift für Pharmacie.
Nieuw Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland 4.
Journal de Pharmacie et de Chimie 4.
Bulletin de la société chimique 6, 7.
L'Union pharmaceutique 3.
Journ. de Pharmacie d'Anvers 3.
The pharmaceut. Journ. and Transact. 663—67.
- Chimist and Druggist 3.
Deutsch-amerikan. Zeitung 24, 1.
L'Orosi 3.
Annali di Chimica applicata 3.
Pharmaceut. Post 11—13.
Loebisch's chirurg. Monatshefte 3.
Schorer, Th., Sielleitungen der Stadt Lübeck.
New-Idea 2, 3.
The Therapeutic. Gazette 2, 3.
Freyberger, H. M., Die Präparate.
Wasowicz, M. D., Farmacognozyja 1.
Czasopismo 5, 6.
Raspe, F., Heilquellen 7—8.
Herz, J., Synopsis der pharmaceut. Botan.
Beilstein, Organ. Chemie. L. 14.
Karsten's deutsche Flora. L. 11.
Elsner, F., Grundriss der pharmaceut. Chem. 3. Aufl.
Poehl, A., Bildung des Peptons.
Seubert, K., Allgemeine Waarenkunde 1. II.
Hausknecht, O., Lehrbuch der Chemie.
Medicus, L., Maassanalyse.
Barry, D., englisches Conversationsbuch.
Würzburger Wochenschrift 11—14.

Jena, den 19. April 1883. *E. R.*

Halle a. S., Buchdruckerei des Waisenhauses.

ARCHIV

DER

PHARMACIE.

Zeitschrift

des

Deutschen Apotheker-Vereins.

10. Jahrgang.

Bd. 221, Hft. 5.

(Dritte Reihe. Bd. 21. Hft. 5.)

Herausgegeben vom Vereins-Vorstande unter Redaction

von

E. Reichardt.

Mai.

Mit Beiblatt No. 4 u. 5,

enthaltend die Bekanntmachungen des Vorstandes und amtliche Verordnungen.

Im Selbstverlage des Vereins.

In Commission der Buchhandlung des Waisenhauses in Halle a/S.

1883.

Redaction geschlossen am 18. Mai. Ausgegeben am 28. Mai 1883.

Nachricht.

Es wird gebeten, alle Beiträge für das Archiv an den Redacteur desselben. Hrn. Professor Dr. E. Reichardt in Jena, alle die Verwaltung des Archivs und die Mitgliederliste betreffenden Nachrichten an die „Archiv-Verwaltung“ z. Z. Hrn. Med. Ass. Pusch in Dessau einzusenden.

Inhalt.

A. Originalmittheilungen.

B. Monatsbericht.

ARCHIV DER PHARMACIE.

21. Band, 5. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Mittheilungen aus dem pharmaceutischen Institute und Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen.

Von A. Hilger.

II. Ueber Bestandtheile der Pilze, Lactarius piperatus und Elaphomyces granulatus.

Von Theodor Bissinger.

Die charakteristischen Formen, nicht minder die auffallenden Farben der Pilze, sowie ihre schon frühe beobachteten specifischen, vielfach schädlichen Wirkungen auf den thierischen Organismus haben die Aufmerksamkeit der Chemiker verhältnissmässig frühe auf diese Pflanzenklasse gelenkt. Man war bestrebt, die organischen und anorganischen Bestandtheile der Pilze zu erforschen, um einerseits deren Bedeutung als Nahrungsmittel, andererseits jene Stoffe bestimmt kennen zu lernen, welche die giftigen Wirkungen auf den thierischen Organismus veranlassen.

Zunächst sei versucht, in gedrängter Schilderung an die verschiedenen bis jetzt in den Pilzen beobachteten chemischen Bestandtheile zu erinnern.

Braconnot,[1] der sich zuerst mit dem Studium der chemischen Constitution der Schwämme befasste, glaubte in dem Zellgewebe der Pilze eine eigenthümliche chemische, der gewöhnlichen Cellulose ähnliche Substanz gefunden zu haben, die er Fungin nannte.

1) Ann. de chimie 79, 267. 80, 273. 84, 257.

Payen[1] wies jedoch im Jahre 1839 und 1830 mit Bestimmtheit nach, dass das Zellgewebe der Pilze nach gehöriger Entfernung der fremden Beimengungen in seiner Zusammensetzung mit der gewöhnlichen Cellulose übereinstimme. Soweit die chemischen Untersuchungen bis jetzt gediehen sind, konnte in den Pilzen keine Stärke constatirt werden. Es wurde wohl ein dem Amylum ähnlicher Körper entdeckt, der Amylomucin genannt wurde.[2] Einen der Stärke ähnlichen Körper fand Biltz[3] in der Hirschtrüffel Elaphomyces granulatus; er führt ihn unter dem Namen Inulin auf.

Ludwig und Busse, die ebenfalls die Hirschtrüffel untersuchten, nennen diese Verbindung Mykoinulin.

Aus der Gruppe der Zuckerarten ergaben sich als Bestandtheile Inosit (nachgewiesen von Marmé in Lactarius piperatus und Clavaria crocea), Mycose und Trehalose, die Ludwig und Busse[4] ebenfalls im Elaphomyces granulatus auffanden. Spätere Arbeiten von Knop, Schnedermann, Pelouze und Liebig ergaben, dass diese Mykose oder Schwammzucker identisch mit Mannit ist, dem auch sonst im Pilzreich weit verbreiteten und oft in beträchtlichen Mengen sich vorfindenden 6werthigen Alkohol. So erhielten ihn Ludwig und Busse[5] bei der Untersuchung von Elaphomyces granulatus. Sie weichten 700 g. des Pilzes mit Wasser auf und leiteten, nachdem sie den mit Thierkohle entfärbten wässerigen Auszug zur Abscheidung der etwa vorhandenen Säuren mit Bleizucker versetzt hatten, in das Filtrat von dem Bleiniederschlag Schwefelwasserstoffgas. Nachdem das Schwefelblei entfernt war, dampften sie das Filtrat zur Syrupconsistenz ein. Es schieden sich Krytalle aus, welche ausgewaschen und mit Weingeist gekocht sich bis auf einen geringen Rückstand lösten. Die Lösung lieferte beim Erkalten fast reinen Mannit. Auch Böttger[6] erkannte den krystallisirbaren Süssstoff der Hirschtrüffel als Mannit. W. Thörner[7] wies Mannit nach in Agaricus integer. Als er nämlich in Folge einer Untersuchung über Agaricusarten, bei der er es zunächst auf

---

1) Ann. de chimie 85, 5.
2) Compt. rend. 88, 759 u. 984.
3) Trommsdorff, neues Journal der Pharm. 11. Bd.
4) Arch. Pharm. 189. 24.
5) Ebend.
6) Beiträge zur Chemie u. Physik 44. 123.
7) Berl. Ber. XI. 533.

Erkennung der die Farbe bedingenden Substanz abgesehen hatte, auch Agaricus integer nach dieser Richtung untersuchte, machte er die Entdeckung, dass dieser Pilz neben einem nicht erkannten basischen Körper grosse Mengen von Mannit enthält. Müntz fand Mannit in Penicilium glaucum.

Man sieht aus diesen Thatsachen, wie verbreitet Mannit in dieser Pflanzenklasse vorkommt, so dass schon darauf aufmerksam gemacht wurde, die so leicht zu beschaffenden Pilze als Quelle zur Gewinnung von Mannit zu benutzen.

Bezüglich der in den Pilzen vorkommenden Säuren giebt Braconnot in seinen in den Jahren 1811 — 1813 veröffentlichten Untersuchungen über die chemische Constitution der Pilze folgende Notiz.

Er constatirte ausser dem oben erwähnten, irrthümlich für einen der Cellulose verwandten Körper gehaltenen Fungin das Vorhandensein zweier organischen Säuren, die er Boletsäure und Pilz- oder Schwammsäure nannte. Die letztere Säure ist nach seinen Untersuchungen farblos, sehr sauer und bildet leicht zerfliessliche, nicht krystallisirbare Massen; sie wurde von ihm aus dem ausgepressten Saft des Schwammes nach dem Erwärmen zur Ausscheidung des Eiweisses, Einkochen zur Syrupconsistenz, Behandeln mit Alkohol, Lösen des Rückstandes in Wasser, Fällen mit salpetersaurem Bleioxyd, Zersetzen mit zehnfach verdünnter Schwefelsäure, mehrmaligem Umkrystallisiren mit Ammoniak und abermaligem Fällen mit salpetersaurem Bleioxyd und Zersetzen des zuletzt erhaltenen Bleiniederschlages mit Schwefelwasserstoff gewonnen. Dieser einige Jahre unter den organischen Säuren aufgeführte Körper wurde wieder fallen gelassen. Denn im Jahre 1854 fand Dessaignes[1] in Boletus pseudoignarius 2 Säuren Citronensäure und Apfelsäure und stellte die Identität der letzteren mit der Pilzsäure Braconnots als festbewiesen hin. Gobley[2] und Lefort[3] konnten diese Behauptung nur bestätigen; beide Forscher fanden neben den beiden Säuren Braconnots in Agaricus campestris auch noch Fumarsäure.

Auch die zweite von Braconnot behauptete Säure, seine Boletsäure, konnte ihre Berechtigung nicht behaupten. Zu ihrer Dar-

1) Compt. rend. 37. 782.
2) Gaz. med. de Paris 1856. No. 6.
3) Journ. Pharm. et chim. 19. 190.

stellung fällte Braconnot den heissen Auszug des Schwammes mit Bleizucker, filtrirte den Niederschlag ab, wusch kalt aus und kochte ihn mit Wasser. Darauf wurde wieder heiss filtrirt und das Filtrat in die Kälte gestellt. Es schieden sich Krystalle aus, die unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt wurden. Das Filtrat von dem Schwefelwasserstoffniederschlag wurde verdunsten lassen. Die Säure löst sich nach seinen Angaben in 200 Thl. kaltem und 180 Th. heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether; sie krystallisirt in Nadeln, ist geruchlos und reagirt sauer.

Auch Bolley,[1] der die Pilze Clavaria flava und Agaricus piperatus untersuchte, gewann aus letzterem eine wohlkrystallisirte Säure, die nach der Elementaranalyse mit Fumarsäure übereinstimmte. Auf Grund der in seinen „Beiträgen zur Kenntniss der in den Schwämmen enthaltenen Säuren" zusammengestellten Angaben der Eigenschaften der Boletsäure und Fumarsäure glaubt Boley auch diese beiden Säuren für identisch halten zu müssen. In Clavaria flava hat er Oxalsäure nachgewiesen. Lefort[2] fand Aepfelsäure und Citronensäure in Tuber cibarium. Dessaignes[3] hatte, wie schon oben erwähnt, diese Säuren in Boletus pseudoignarius constatirt.

Aus der Reihe der Fettsäuren sind bis jetzt folgende Säuren als Bestandtheile der Pilze entdeckt worden:

Mannassewitz[4] wies die bis jetzt in keiner grossen Anzahl von Pflanzen aufgefundene Ameisensäure im Mutterkorn nach.

Bornträger[5] giebt als einen Bestandtheil des Fliegenschwammes (Agaricus muscarius) Propionsäure an. Auch Leucin ist in gewissen Pilzen aufgefunden worden. Burgemeister[6] und Buchheim haben Leucin im Mutterkorn nachgewiesen.

W. Thörner,[7] der im Jahre 1878 in einer Agaricus-Art Mannit in so beträchtlicher Menge vorfand, dass ihm dieser Pilz für Gewinnung von Mannit eine gute Quelle zu sein scheint, hat bei einer späteren Untersuchung desselben Pilzes im Jahre 1879 eine Säure

1) Ann. d. Chemie u. Physik 86. 44.
2) Journ. d. Pharm. u. Chem. 31. 440.
3) Compt. rend. 37. 782.
4) Journ. f. Pharm. 1867. 20.
5) N. Jahresb. d. Pharm. 8. 222.
6) Flückiger, Pharmacognosie. 2. Aufl. 2. Bd.
7) Berl. Ber. XI. 533 u. Berl. Ber. XII. 1634.

entdeckt, für die er die Formel $C^{15}H^{30}O^{2}$ angiebt, und welcher er in die Reihe der Fettsäuren stellt. Er gewann die Säure aus dem Filtrat vom abgeschiedenen Mannit, indem er die dunkelbraune Lösung, nachdem sie mit Thierkohle entfärbt war, zur Trockene verdampfte und darauf den noch vorhandenen Mannit mit Wasser auszog. Nach Auskochen mit Salzsäure wurde der weisse Filterrückstand in Natronlauge, der etwas Alkohol zugesetzt war, gelöst und durch Zusatz von Salzsäure die freie Säure als schwach gelblich gefärbtes, beim Erkalten erstarrendes Oel erhalten. Nach Reinigen und Umkrystallisiren schmolz die Fettsäure bei 69,5° — 70° C. Sie krystallisirt aus Alkohol in weissen, büschelförmig gruppirten Nädelchen, die leicht in Aether, Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff, kochenden Alkohol und Eisessig löslich sind. Aus diesen Lösungsmitteln fällt sie wieder mehr oder minder krystallisirt aus.

Auch Säuren mit noch höherem Kohlenstoffgehalt wurden als Bestandtheile des in manchen Pilzen vorhandenen Fettes nachgewiesen.

Herrmann[1] verseifte das fette Oel, das er durch Extrahiren des Mutterkorns mit Aether gewonnen hatte und erhielt so nach Zersetzen der Seife mit Schwefelsäure und Trennung der fetten Säuren von der wässrigen Flüssigkeit im Filtrat von dem in dieser wässrigen Lösung sich absetzenden Bodensatz, den er für die färbende Materie hielt, bei der freiwilligen Verdunstung den Geruch von Essigsäure und Buttersäure. Die butterartigen Fettsäuren selbst ergaben Palmitin- und Elaïnsäure in der Mischung 3 Mol. Elaïn auf 1 Mol. Palmitin. Nach Verjagen der flüchtigen Säuren, Essigsäure und Buttersäure fand sich das von den fetten Säuren gebunden gewesene Glycerin. Von den bis jetzt in den Pilzen aufgefundenen Säuren ist übrigens keine als einer besondern Species eigenthümliche erkannt worden.

Noch kurz will ich die manche Pilze charakterisirenden, gesundheitsschädlichen organischen Stoffe berühren, die theils mit aller Bestimmtheit zu den wahren Alkaloïden gerechnet werden müssen, theils in ihrer chemischen Zusammensetzung noch nicht klar erkannt sind. Besonders grosses Verdienst in dieser Hinsicht erwarben sich Dragendorff und v. Podwissotzky. Sie erkannten als den wirksamen Bestandtheil im Mutterkorn eine Säure, die sie Scelerotinsäure

1) Wittstein, Vierteljahresbericht VIII. 481 — 497.

nannten. Ebenso haben Schmiedeberg & Harnack einen wesentlichen Bestandtheil des Fliegenpilzes in dem Muscarin erkannt.

Wenzell[1] ferner giebt in seiner Abhandlung über die wirksamen Bestandtheile des Mutterkorns als solche die beiden Alkaloïde Ergotin und Ecbolin an; indess scheinen beide ein und dieselbe Substanz[2] zu sein. Bezüglich der Farbstoffe sind viele Untersuchungen geliefert worden, die mehr oder minder nur Namen gebracht, ohne die Natur und Zusammensetzung der färbenden Substanzen aufzuklären.

Endlich möge noch ein im Mutterkorn aufgefundener, in manchen Samen anderer Pflanzen vorkommender und in Bezug auf seine pflanzenphysiologische Bedeutung noch nicht aufgeklärter Körper zu erwähnen, das Cholesterin, das von Stahl und Höhn[3] nachgewiesen wurde.

Meine Untersuchungen beschäftigen sich zunächst mit einer in Lactarius piperatus Fr., dem Pfefferschwamm, vorkommenden Fettsubstanz. Daran reihen sich die Resultate einer Aschenanalyse des nämlichen Pilzes. Das mir zur Verfügung gestandene Material stammt aus der Umgegend von Wunsiedel; ich habe es durch die Güte des Herrn Dr. Kellermann daselbst erhalten, der mir auch eine Probe Rohfett dieses Pilzes zur Verfügung stellte. Zu gleicher Zeit stand mir eine Quantität Hirschtrüffel, Elaphomyces granulatus, zu Gebote, die auf ihren Gehalt an Mannit untersucht wurde. Herr Prof. Dr. Reess hatte die Freundlichkeit mir solche zu überlassen. Ich ergreife mit Freude die Gelegenheit beiden Herren meinem Dank auszusprechen.

Das Fett von Lactarius piperatus.

Die Extraction des Fettes aus dem Pilze erfolgte mit Aether in dem Drechsel'schen Apparate, der hier gute Dienste leistete. Nach dem Abdestilliren des Aethers blieb in der Retorte eine braune fettige Masse, die sich grösstentheils in Alkohol löste. Der hierbei verbleibende Rückstand bildete eine braune, zähe, harzige Masse, die

---

1) Vierteljahresschrift f. prakt. Pharm. 1865. Bd. 14. 18.

2) Blumberg, Dissertation über die Alkaloïde des Mutterkorns. Dorpat 1878.

3) Arch. f. Pharm. 187, 36.

sich in Aether löste, aber nach Verdunsten desselben dieselbe Beschaffenheit wie vorher behielt. Die braune Fettmasse, die in der Retorte nach Abdestilliren des Aethers blieb, wurde, nachdem dieselbe in Alkohol gelöst und, nachdem diese Lösung von der eben erwähnten unlöslichen Masse abgegossen war, mit Aetzkali verseift. Nachdem der Alkohol zum grössten Theil durch Erwärmen beseitigt war, schied sich beim Zersetzen der Seife mit Schwefelsäure, wobei ein zu grosser Ueberschuss vermieden wurde, ein in dunkelbraunen Tropfen auf der Oberfläche der Lösung schwimmendes Oel aus, das in der Kälte zu festem, sprödem Kuchen erstarrte. Die erstarrten Massen wurden weggenommen und nochmals mit Aetzkali verseift. Die wässrige Lösung der Seife wurde mit Wasser stark verdünnt. Nach einiger Zeit zeigte sich in der dunkelbraunen Lösung eine silberglänzende schleimige Ausscheidung, die sich erst nach mehrtägigem Stehen absetzte. Die überstehende Flüssigkeit wurde abgegossen und die letzten Antheile derselben durch Absaugen entfernt. Das Filtrat und die abfiltrirten Krystallmassen wurden getrennt von einander verarbeitet. Zu besserer Uebersicht bezeichne ich die letztgenannten Krystallmassen, die sich aus der Kaliseife nach Zersetzen mit Schwefelsäure und Verdünnen mit Wasser ausgeschieden haben, mit I, das Filtrat davon mit II.

Die krystallinische Ausscheidung I.

Wir haben es bei dieser Substanz jedenfalls mit einem in kaltem Wasser schwer löslichen Kalisalz zu thun. Dasselbe löste sich in heissem Wasser, fiel beim Erkalten allmählich wieder aus, löste sich ferner in heissem Alkohol, in Chloroform und in heissem Eisessig. Die Lösung in Eisessig wurde mit Wasser verdünnt und erwärmt. Es schieden sich auf der Flüssigkeit gelbe durchsichtige Fetttropfen ab. Sie wurden auf dem Filter durch Waschen mit heissem Wasser von der Essigsäure befreit und aus Alkohol umkrystallisirt. Ich erhielt weisse, glänzende Schüppchen, die bei 68° C. schmolzen.

Ein Theil davon wurde zur Vornahme einiger Vorversuche abermals in Alkohol gelöst und mit einer kochenden Lösung von kohlensaurem Natron versetzt. In der Kälte erstarrte die ganze Lösung zu einer weissen Gallerte. Nachdem nun auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft war, wurde die trockne Masse mit Alkohol extrahirt, vom ungelösten kohlensauren Natron abfiltrirt und,

damit beim Erstarren der Lösung das etwa noch vorhandene Natronsalz in Lösung bleibe, mit etwas Wasser verdünnt. Aus dem durch Abpressen von anhaftendem Alkohol befreiten Natronsalz wurden zunächst verschiedene Metallsalze der hier jedenfalls vorliegenden Fettsäure dargestellt. So stellte ich ein Kupfer-, Blei-, Silber- und Barytsalz dar, indem die heisse, alkoholische Lösung des Natriumsalzes mit Lösungen von Kupfervitriol, salpetersaurem Bleioxyd, salpetersaurem Silberoxyd und essigsaurem Baryt versetzt wurde. Die Niederschläge wurden mit destillirtem Wasser gut gewaschen. Alle diese Salze bildeten voluminöse Niederschläge, von denen das Kupfersalz hellblau, die übrigen weiss waren, sämmtliche amorph. Die Analysen dieser Salze ergaben:

Kupfersalz:

I. 8,59 % Cu II. 8,74 % Cu

Bleisalz:

I. 26,37 % Pb II. 26,91 % Pb

III. 27,70 - Pb IV. 28,17 - Pb

Silbersalz:

I. 28,04 % Ag II. 27,65 % Ag

Barytsalz:

I. 19,66 % Ba II. 20,07 % Ba.

Die vorliegenden Resultate der Untersuchung dieser Salze lassen zunächst keinen directen Schluss über die Natur der hier vorliegenden Fettsäure zu, weshalb ein eingehendes Studium nach den Vorschlägen von Heintz durch partielle Fällung mittelst der Acetate von Baryum und Magnesium nothwendig wurde. Die dazu verwandte Substanz (I.) wog 3 g. Da wegen ihrer festen krystallinischen Beschaffenheit Oelsäure als Bestandtheil ausgeschlossen war, wurde sie direct in soviel Alkohol gelöst, dass sich bei gewöhnlicher Zimmertemperatur nichts mehr ausschied. Die so bereitete Lösung wurde nun heiss mit dem dreissigsten Theil des Gewichtes an essigsaurer Magnesia in alkoholischer Lösung versetzt. Es trafen hiebei auf 3 g. Fettsäuren 0,01 g. essigsaure Magnesia. Der dadurch entstandene Niederschlag wurde abfiltrirt und zwischen Filtrirpapier getrocknet. Das Filtrat wurde nun nach jedesmaligem Abstumpfen der entstandenen freien Essigsäure mit Ammoniak abermals mit Magnesiumacetat versetzt und diese Operation 9mal wiederholt.

Nachdem der letzte Niederschlag abfiltrirt war und essigsaure Magnesia keinen Niederschlag mehr gab, wurde Baryumacetat als weiteres Fällungsmittel angewandt. Ich nahm den zwanzigsten Theil des Gewichts der anfangs in Alkohol gelösten Säure an Baryumacetat, in diesem Falle waren 0,15 g. Mit dieser Menge von Baryumacetat in conc. wässriger Lösung erhielt ich noch zwei Fällungen.

Es resultirten im Ganzen 10 Fällungen mit Magnesiumacetat und 2 mit Baryumacetat, welche ich mit den Nummern I — XII. bezeichne.

Fällung I.

Diese Fällung ergab nur einen geringen Niederschlag, der eben ausreichte, um zwei Magnesiabestimmungen und eine Schmelzpunktbestimmung der aus dem Salz durch Salzsäure freigemachten Säure zu machen.

I. 8,04 % MgO } Mitte
II. 8,09 - MgO } 8,06.

Berechnet man nun aus der von W. Thörner in Agaricus integer aufgefundenen Säure $C^{15}H^{30}O^{2}$ dasselbe Verhältniss, so ergaben sich für das Magnesiumsalz dieser Säure 7,90 % MgO. Ich glaube danach behaupten zu dürfen, dass ich hier dieselbe Säure vor mir habe, da auch der Schmelzpunkt in der für die von Thörner gefundenen Säure verlangten Grenze liegt.

Die aus dem Salz freigemachte Säure schmolz bei 69 — 70° C.

Fällung II.

Die Magnesiabestimmungen der 2. Fällung ergaben:

I. 8,03 % MgO } Mittel
II. 8,10 - MgO } 8,06 MgO.

Der Schmelzpunkt der freien Säure lag zwischen 69° und 70° C.

Fällung III.

I. 7,98 % MgO } Mittel
II. 7,69 - MgO } 7,88 % MgO.

Schmelzpunkt der freien Säure = 69° — 70° C. Die Resultate dieser dritten Fällung nähern sich der theoretischen Berechnung von MgO für die Säure $C^{15}H^{30}O^{2}$, ebenso wie 1 und 2.

Bei den folgenden Fällungen ergaben sich nachstehende Resultate:

Fällung IV.

I. 6,91 % MgO } Mittel
II. 6,79 - MgO } 6,86 %.

Fällung V.

I. 6,92 % MgO } Mittel
II. 6,95 - MgO } 6,98 % MgO.

Fällung VI.

I. 6,39 % MgO } Mittel
II. 6,26 - MgO } 6,33.

Fällung VII.

ergab zu wenig Niederschlag, um eine Bestimmung davon machen zu können.

Der Schmelzpunkt der freien Säuren lag stets bei 69° — 70° C.

Diese Abweigung von den für $C^{15}H^{30}O^2$ geforderten Procentzahlen gerade in den letzten Fällungen mag ihren Grund in der Bildung von Gemengen sauerer und basischer Salze haben, da die Bildung neutraler Salze der organischen Säuren der Fettreihe, wie die Erfahrung gelehrt hat, zuweilen nicht glatt verläuft, sondern sich gerne Gemenge verschiedener Sättigungsstufen bilden.

Fällung VIII.

Die Resultate dieser achten Fällung dürften wieder die Resultate, die die ersten 3 Fällungen gaben, unterstützen. Ich erhielt:

I. 7,97 % MgO } Mittel
II. 7,70 - MgO } 7,88 % MgO.

Nach dem Zersetzen des Magnesiumsalzes mit Salzsäure und Umkrystallisiren der freien Säure aus Alkohol schmolz diese wie die übrigen Portionen bei 69° — 70° C.

Fällung IX.

Das erhaltene Salz entspricht, wie die Bestimmungen zeigen, den Anforderungen, welche die 15 Kohlenstoffatome enthaltende Säure stellt.

I. 7,82 % MgO } Mittel
II. 7,75 - MgO } 7,78 % MgO.

Der Schmelzpunkt der freien Säure ist 69° — 70° C.

Fällung X.

Die letzte Fällung mit Magnesiumacetat ergab folgende Resultate:

I. 8,10 % MgO } Mittel
II. 8,50 - MgO } 8,30 % MgO.

Der Schmelzpunkt der freien Säure stimmt mit dem der Säure $C^{15}H^{30}O^{2}$ überein.

Fällung XI.

Die erste Fällung mit Baryumacetat ergab folgende Zahlen:

I.	28,07 % BaO	Mittel
II.	27,82 - BaO	27,94 % BaO.

Der Schmelzpunkt der freien Säure lag zwischen 69° und 70° C.

Fällung XII.

I.	27,85 % BaO	Mittel
II.	27,90 - BaO	27,82 % BaO.

Nach Zersetzen des Salzes mit Salzsäure fand ich den Schmelzpunkt der freien Säure bei 69°—70° C.

Berechnet man für die Formel $(C^{15}H^{29}O^{2})^{2}Ba$ die Procentverhältnisse an BaO und Ba, so verlangt $(C^{15}H^{29}O^{2})^{2}Ba$: 24,71% BaO und 22,15 % Ba. Die Differenz der zwischen den von mir gefundenen Zahlen der Procente an BaO und der theoretischen Menge scheint auch hier auf Rechnung von Gemischen saurer und basischer Salze zu setzen sein. Auch Thörner schiebt das Schwanken seiner Barytbestimmungen auf die Bildung solcher basischen oder sauren Salze. Obwohl er nämlich die Darstellung von Salzen aus seiner gefundenen Säure unter ganz gleichen Bedingungen mehrmals vornahm, erhielt er doch ganz schwankende Resultate bei der Analyse dieser Salze. So giebt er als Resultat der Analysen seiner dargestellten Salze folgende Procentzahlen an: 25,5 % Ba, 25,8 % Ba, 24,1 % Ba und 27,7 % Ba. — Auch für das Bleisalz erhielt er ein mit der theoretischen Menge nicht übereinstimmendes Resultat. Während das $C^{15}H^{29}O^{2}$ pb 30,04 % Pb verlangt, erhielt er nur 27,73 % Pb.

Diese Differenzen scheinen ebenfalls ihren Grund in der Bildung von Salzen mit nicht constanter Zusammensetzung zu haben. Denn auch ich erhielt bei den Analysen gesondert von einander dargestellter Bleisalze ebenso wenig übereinstimmende Zahlen.

So erhielt ich, wie schon oben angegeben, bei der Untersuchung der Bleisalze:

I.	26,37 % Pb	II.	26,91 % Pb
III.	27,70 - Pb	IV.	28,17 - Pb.

Den Schmelzpunkt des Bleisalzes fand ich übereinstimmend mit den Angaben Thörners zwischen 113° und 114° C.

Auch für die übrigen von mir dargestellten Salze, die wie oben angegeben folgende Zahlen lieferten:

I. 8,59 % Cu	II. 8,74 % Cu
I. 28,04 - Ag	II. 27,65 - Ag
I. 19,66 - Ba	II. 20,07 - Ba

scheint die Vermuthung Thörners giltig zu sein, dass wir es auch hier nicht mit Verbindungen von constanter Zusammensetzung zu thun haben. Es mögen auch hier Gemenge verschieden constituirter Salze vorliegen. Zum Vergleich gebe ich die noch fehlenden, für die Säure $C^{15}H^{30}O^{2}$ berechneten Zahlen an:

$$(C^{15}H^{29}O^{2})^{2}Cu = 11,07\ \%\ Cu$$
$$(C^{15}H^{29}O^{2})Ag = 30,97\ -\ Ag$$
$$(C^{15}H^{29}O^{2})^{2}Ba = 22,13\ -\ Ba.$$

Ich glaube auf Grund dieser Resultate annehmen zu dürfen, dass die Säure, die in dem Kaliumsalze enthalten ist, welches aus der stark mit Wasser verdünnten Seife ausfiel, identisch mit der von Thörner entdeckten Säure $C^{15}H^{30}O^{2}$ ist und dass ferner nur diese einzige Fettsäure als Bestandtheil vorliegt. Ich gehe nun zu dem in Lösung gebliebenen Theil der ursprünglichen Seife, zu II. über, der von der ausgeschiedenen krystallinischen Masse (I.) getrennt worden war.

Dieses Filtrat wurde zunächst mit Schwefelsäure zersetzt. Es schieden sich auf der Oberfläche schwimmende, dunkelbraune Fettmassen ab, die in der Kälte erstarrten. Nachdem sie abgehoben waren, wurden sie in Alkohol gelöst und die Lösung mit Thierkohle entfärbt. Durch Abkühlen der entfärbten Lösung schied sich der grösste Theil der gelösten Fettsubstanz als noch ganz blass bräunlich gefärbte, krümlige Massen ab.

Diese Krystallmassen wurden nun zunächst aus Alkohol umkrystallisirt. Sie schmolzen bei 67° C.; nach mehrmaligem Umkrystallisiren stieg ihr Schmelzpunkt auf 69° C.

Für die weitere Verarbeitung wurde derselbe Weg wie bei I. eingeschlagen. Es wurden 2,5 g. der zu untersuchenden Substanz wiederum in soviel Alkohol gelöst, dass sich nach längerem Stehen nichts ausschied, und diese Lösung dann mit $^{1}/_{30}$ Theile des Gewichtes der gelösten Fettsäuren an Magnesiumacetat in alkoholischer Lösung versetzt. Ich erhielt so 6 Fällungen. Nachdem Magnesiumacetat keine Fällung mehr gab, versuchte ich, mit Baryumacetat

auszufällen, konnte aber nur eine und zwar ganz schwache Fällung erhalten. Die Magnesium- respect. Baryumbestimmungen der einzelnen Fällungen ergaben nachstehende Resultate:

Fällung I.

I. 8,89 % MgO ⎫ Mittel
II. 8,95 - MgO ⎭ 8,92.

Die durch Salzsäure abgeschiedene Säure, auf ihren Schmelzpunkt untersucht, ergab ihn bei 69° — 70° C.

Fällung II.

I. 9,39 % MgO ⎫ Mittel
II. 9,45 - MgO ⎭ 9,42 % MgO.

Auch diese Fällung ergab für die freie Säure den Schmelzpunkt 69° bis 70° C.

Fällung III.

I. 7,35 % MgO ⎫ Mittel
II. 7,40 - MgO ⎭ 7,37 % MgO.

Während Fällung 1 und 2 mit den für die Säure $C^{15}H^{30}O^{2}$ berechneten Procentzahlen nicht übereinstimmen, ergaben die aus Fällung 3 erhaltenen Resultate Zahlen, welche mit dem für $C^{15}H^{30}O^{2}$ berechneten Magnesiumoxyd = 7,90 % ziemlich übereinstimmen.

Der Schmelzpunkt der freien Säure lag zwischen 69° — 70° C.

Fällung IV.

I. 7,61 % MgO ⎫ Mittel
II. 7,89 - MgO ⎭ 7,75 % MgO.

69° — 70° C. ergab sich als Schmelzpunkt der zugehörigen freien Säure.

Fällung V.

I. 7,73 % MgO ⎫ Mittel
II. 7,65 - MgO ⎭ 7,69 % MgO.

Der Schmelzpunkt der freien Säure lag bei 69° C.

Fällung VI.

Bei dieser Fällung war der Niederschlag so gering, dass die Analyse auf ihre Richtigkeit keinen Anspruch machen darf. Ich führe sie indess an:

9,27 % MgO.

Fällung VII.

Diese Fällung gab 24,64 % BaO, welches Resultat mit den aus $(C^{15}H^{29}O^2)^2Ba$ berechneten Procenten BaO, nämlich mit 24,71 % BaO, übereinstimmt.

Den Schmelzpunkt der freien Säure fand ich zwischen 69° und 70° C.

Die vorliegenden Resultate berechtigen ebenfalls zum Ausspruche, dass die Fettsäure, welche als Bestandtheile des Filtrates II. vorhanden war, die Formel $C^{15}H^{30}O^2$ besitzt, d. h. die Säure Thörner's ist.

Die weitere Bestätigung dieser Thatsache geben die von mir ausgeführten Elementaranalysen der reinen Säure, welche folgendes Resultat ergaben:

1) 0,134 g. Substanz gaben 0,366 Kohlensäure und 0,1536 Wasser.

2) 0,1405 g. Substanz gaben 0,387 Kohlensäure und 0,1583 Wasser.

Es entspricht dies:

	Gefunden		Berechnet.
	1.	2.	$C^{15}H^{30}O^2$
Kohlenstoff . .	74,48	74,66	74,38
Wasserstoff . .	12,73	12,51	12,39
Sauerstoff . .	12,79	12,83	13,24.

Nach diesen Untersuchungen ist wohl anzunehmen, dass das Fett der Gattung Lactarius hauptsächlich dieses Glied der Fettsäurenreihe, nämlich $C^{15}H^{30}O^2$ enthält.

Flüchtige Fettsäuren.

Es blieb nun noch übrig, das Filtrat von der abgeschiedenen, festen Fettsäure zu untersuchen.

Zu diesem Zweck wurde das die flüchtigen, in Wasser löslichen Säuren enthaltende Filtrat bis auf $^1/_3$ des ursprünglichen Volumens abdestillirt. Das Destillat wurde mit kohlensaurem Natron versetzt und auf die Hälfte concentrirt. Die so erhaltene Lösung, die die flüchtigen Fettsäuren in Form der Kalisalze enthalten musste, zersetzte ich, da sich beim Erhitzen einer Probe mit Alkohol und Schwefelsäure ein esterartiger Geruch zu erkennen gab, mit Schwefelsäure in einer Retorte und destillirte ab. Das Destillat, welches schwachsauer reagirte und ganz deutlich nach Buttersäure roch, neutralisirte ich mit kohlensaurem Baryt, um ein Barytsalz der flüchtigen

Säure zu erhalten. Das Filtrat von dem überschüssigen kohlensauren Baryt wurde concentrirt und verdunsten lassen. Es schieden sich undeutliche Krystallmassen aus, die jedoch zu gering waren, um eine Barytbestimmung machen zu können. Eine Probe des Barytsalzes gab mit Schwefelsäure erhitzt einen so intensiven Geruch nach Buttersäure, dass ich mit Bestimmtheit das Vorhandensein dieser Säure constatiren konnte. Andere flüchtige Säuren, wie Ameisensäure und Essigsäure, auf die ich nach den von Prof. Dr. v. Gorup-Besanez in seiner „Anleitung zu qualitativen und quantitativen zoochemischen Analyse" angegebenen Methoden prüfte, konnte ich nicht finden.

Glycerin.

Der Rückstand, der in der Retorte nach Abdestilliren der flüchtigen Säuren blieb, wurde aus der Retorte genommen und auf dem Wasserbad bis auf $^2/_3$ des ursprünglichen Volums eingedampft. Wenn Glycerin vorhanden war, so musste es sich in diesem Theil des Filtrates von der festen Fettsäure finden lassen. Zum Nachweis desselben behandelte ich die Lösung auf folgende Weise:

Ich neutralisirte zunächst möglichst genau mit kohlensaurem Baryt. Darauf dampfte ich unter Zusatz von gekörntem kohlensaurem Kalk bis zu starker Concentration auf dem Wasserbad ein. Die weitere Concentration bis zur Syrupconsistenz geschah bei 40° C. im Luftbad. Völlige Trockenheit stellte ich durch mehrtägiges Stehenlassen unter dem Recipienten der Luftpumpe her.

Nachdem nun so der Rückstand ganz wasserfrei geworden, zog ich ihn mit einem Gemisch von wasserfreiem Alkohol und Aether aus. Nach dem Verdunsten des Alkohol und Aether hinterblieb eine dickflüssige, braungefärbte Masse. Um das Glycerin daraus rein zu erhalten, setzte ich, nachdem ich mit etwas Wasser verdünnt hatte, solange essigsaures Blei zu, bis kein Niederschlag mehr entstand. Das in Wasser suspendirte Bleisalz wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Schwefelblei abfiltrirt und das Filtrat stark concentrirt. Um es völlig von Wasser zu befreien, liess ich es längere Zeit über Schwefelsäure unter der Luftpumpe stehen. Es hinterblieb wiederum eine bräunliche, zähe Flüssigkeit.

Zum bestimmten Nachweis des Glycerin wurde ein Theil in einem engen Röhrchen mit Phosphorpentoxyd erhitzt. Ich konnte so ganz deutlich den charakteristischen Geruch des Acroleïns wahr-

nehmen. Setzte ich ferner zu Phenol, dem ich einen Theil, der auf Glycerin zu prüfenden Flüssigkeit zugesetzt hatte, eine gewisse Menge Eisenoxydsalzlösung, so trat die für alle Phenole charakteristische Violettfärbung nicht ein. Ich habe so mit Bestimmtheit das Glycerin nachgewiesen.

Auffallend ist, in welch geringer Menge sich dasselbe vorfand, und es zwingt diese Thatsache zu dem Schlusse, dass die gefundene feste Fettsäure nicht ausschliesslich als Glycerid, sondern zum grössten Theil in freiem Zustand vorhanden sein musste.

Bei Aufarbeitung der Mutterlaugen der aus Alkohol umkrystallisirten, festen Fettsäure und der Reste der dargestellten Salze erhielt ich einen Körper, der sich ganz anders verhielt als die untersuchte Fettsäure. Es krystallisirte aus der alkoholischen Lösung der durch Zersetzen mit Salzsäure erhaltenen, in Wasser unlöslichen Abscheidung in der Kälte nach einigem Stehen aus. Die Krystalle erwiesen sich unter dem Mikroskop als rhombische Tafeln, die denen des Cholesterin ganz ähnlich waren. Es lag also die Vermuthung nahe, dass ich es vielleicht mit dieser Verbindung zu thun hätte. Allein schon die Schmelzpunktbestimmung stellte diese Vermuthung als sehr unwahrscheinlich hin. Die Krystalle schmolzen nämlich schon bei $36^0 - 37^0$ C., während Cholesterin erst bei 145^0 C. schmilzt. Eine Herabminderung des Schmelzpunktes durch Verunreinigungen lag auch nicht vor, da die durch wiederholtes Umkrystalliren erhaltenen Krystalle jedesmal den Schmelzpunkt $36^0 - 37^0$ C. zeigten. Auch angestellte Reactionen ergaben ein negatives Resultat. So zeigten die Krystalle nach dem Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure selbst nicht unter dem Mikroskope die geringste Spur einer Färbung, welche sie hätten geben müssen, wenn ich Cholesterin vor mir gehabt hätte. Auch auf Zusetzen von Jodlösung trat keine Veränderung ein.

Ich krystallisirte nun einen Theil nochmals aus Alkohol um, trocknete die bei entsprechender Concentration abgeschiedenen Krystallmassen sorgfältig über Schwefelsäure.

Der Schmelzpunkt lag wiederum zwischen $36^0 - 37^0$ C.; auf dem Platinblech hinterliessen die Krystalle keinen Rückstand. Die Verbrennung dieses Körpers ergab folgendes Resultat:

1) 0,116 g. angew. Substanz gaben 0,337 g. Kohlensäure; die Wasserbestimmung dieser Analyse war durch einen unglücklichen Zufall nicht zu gebrauchen.

2) 0,1295 g. Substanz gaben 0,374 g. Kohlensäure und 0,1565 g. Wasser.

3) 0,1254 g. Substanz gaben 0,3632 g. Kohlensäure und 0,1547 g. Wasser.

Es entspricht dies:

	Gefunden. 1.	2.	3.
Kohlenstoff . .	79,22	78,76	78,98
Wasserstoff . .	—	13,42	13,70
Sauerstoff . .	—	7,82	7,32
		100,00	100,00.

Zum weiteren Studium dieses Körpers versuchte ich einige Salze darzustellen, da ich zunächst an das Vorhandensein einer Säure dachte. Ich löste ihn zu diesem Zweck in soviel Alkohol, dass sich in der Kälte nichts ausschied, und setzte eine concentrirte Lösung von essigsaurem Baryt hinzu. Ich erhielt einen Niederschlag. Vermuthend, dass ich ein Salz erhalten habe, filtrirte ich und wollte durch Waschen mit Wasser den überschüssigen, essigsauren Baryt entfernen. Es löste sich jedoch der grösste Theil des Niederschlags. Auf dem Filter blieb eine fettige, anklebende Masse zurück. Im Filtrat, das ich vorsichtig mit Schwefelsäure versetzt und dann zur Trockene verdampft habe, konnte ich durch Ausziehen mit absolutem Alkohol nichts gelöst erhalten. Den auf dem Filter zurückgebliebenen Rest löste ich in Alkohol. Nach dem Auskrystallisiren erhielt ich die bei 36° — 37° C. schmelzende Substanz wieder.

Ebenso resultatlos waren die Versuche, mittelst alkoholischer Bleiacetatlösung ein Salz herzustellen.

Die Frage, ob wir in dem eben beschriebenen unbekannten Körper eine Säure zu vermuthen haben, dürfte demnach durch die Constatirung seiner Unfähigkeit, Salze zu bilden, hinlänglich entschieden sein. Welche Zummensetzung aber dem fraglichen Körper zukommt, darüber kann ich bis jetzt nur Vermuthungen aussprechen. Da die Identität mit irgend einer Säure ausgeschlossen war, lag die Vermuthung nah, der unbekannte Körper sei entweder ein Alkohol oder ein Ester, vielleicht der gefundenen Säure $C^{15}H^{30}O^{2}$ selbst. Es wäre denkbar, dass vielleicht der Alkohol mit derselben Anzahl Kohlenstoffatome anzunehmen wäre. Die Berechnung der Procente von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauer-

stoff für den entsprechenden Alkohol $C^{15}H^{31}(OH)$ liefert allerdings den gefundenen Werthen sich nähernde Resultate. Sie ergiebt:

C	H	O	
78,95	14,03	7,02	
während ich:			Mittel:
78,98	13,70	7,32	C 78,87
	und		H 13,56
78,76	13,42	7,82	O 7,57

erhielt. Versucht man aber aus dem Mittel der gefundenen Procentzahlen das einfachste Verhältniss der einzelnen Elemente zu berechnen, indem man die gefundenen Procente mit den Atomgewichten dividirt und den niedrigsten Quotienten als 1 setzt, so erhält man in ganzen Zahlen:

C	H	O
14	29	1

Denn die Berechnung ergiebt:

C	H	O
78,87	13,56	7,57
6,56	13,56	0,47
13,95	28,85	1.

Ich fände also 1 Atom C und 3 Atome H zu wenig, um $C^{15}H^{32}O$ zu erhalten.

Würde ich aber den Wasserstoff als ein wenig zu niedrig gefunden betrachten und statt der 29 Atome H 30 Atome annehmen, so würde die Atomenzahl zu einem Alkohol $C^{14}H^{30}O$ führen. Nehme ich die erste Analyse als richtig an, so erhalte ich in Wirklichkeit die obige Formel; denn bei der Berechnung wie oben finde ich:

C	H	O
78,98	13,70	7,32
6,58	13,70	0,45
14,62	30,44	1
	oder	
14	30	1.

Die theoretische Berechnung für $C^{14}H^{30}O$ verlangt:

C	H	O
78,50	14,03	7,47

während meine Analyse folgende Zahlen lieferte:

C	H	O
78,98	13,70	7,32.

Es hätte also ein Alkohol $C^{14}H^{30}O$ mehr Berechtigung.

Für den normalen Alkohol gleicher Zusammensetzung wäre allerdings ein höherer Schmelzpunkt zu erwarten gewesen als 36° C. Die Frage nun, ob ich aus der Thatsache, dass die Isomeren des normalen Alkohols, besonders die secundären und tertiären einen niedrigeren Schmelzpunkt besitzen als diese selbst, schliessen darf, es läge auch hier ein ähnlicher Fall vor, wir hätten in Folge des niedrigeren Schmelzpunktes, welche für den bis jetzt nicht bekannten, normalen Alkohol mit C^{14} vielleicht ungefähr bei 50° C. läge, einen Isomeren von derselben Zusammensetzung zu erwarten, kann man wohl bejahend beantworten. Es wäre dann das Verhalten des angenommenen Alkohols, um nur ein Beispiel anzuführen, analog mit dem des Isocerylalkohols. Während nämlich der normale Cerylalkohol bei 79° schmilzt, schmilzt sein Isomerer bei 62° C., also um 17° C. niedriger als der normale Alkohol.

Eine weitere Annahme wäre noch zulässig, ob nämlich nicht vielleicht ein Ester der gefundenen Säure $C^{15}H^{30}O^2$ und der beiden Alkohole $C^{15}H^{32}O$ oder $C^{14}H^{30}O$ vorläge.

Die bei der Elementaranalyse gefundenen Zahlen können jedoch keine solche Annahme zulassen.

Zieht man alle diese Speculationen in Erwägung, so kann man mit grösster Wahrscheinlichkeit das Vorhandensein des Alkohol $C^{14}H^{30}O$ annehmen; denn erstens lässt sich diese Formel aus meinen Analysen mit grösserer Ungezwungenheit entwickeln als irgend eine andere, und zweitens unterstützen diese Vermuthung die ziemlich übereinstimmenden Resultate der Analyse mit den berechneten Procentverhältnissen. Leider war zur weiteren Aufklärung der Constitution des betreffenden Körpers kein Material mehr zur Verfügung.

Ueber das Vorkommen von Mannit in Elaphomyces granulatus, der Hirschtrüffel.

Nachdem Biltz[1] 1825 eine Arbeit über die Bestandtheile der Elaphomyces granulatus bekannt gegeben hatte, kamen in den fol-

---

1) Trommsdorff's neues Journ. d. Pharmacie. 11. Bd. 2. Hft. Seite 1 bis 89.

genden Jahren wenige Beiträge zur Kenntniss dieses Pilzes hinzu. Böttger[1] constatirte den süssen Stoff, den er aus der Hirschtrüffel krystallisirt erhalten hatte, als Mannit. Erst im Jahre 1869 beschäftigten sich Ludwig und Busse[2] wieder mit dem Studium dieses Pilzes. Ihre eigentliche Absicht ging dahin, Dextrin darin nachzuweisen, was ihnen aber nicht gelang. Als Bestandtheile erhielten sie neben Mykose, Metapektinsäure, Mykogummi und Mykoinulin, auch Mannit.

Da ich nun durch die Freundlichkeit des Herrn Prof. Dr. Reess eine Partie Hirschtrüffel, und zwar jugendliche Entwicklungszustände, in Alkohol aufbewahrt, erhalten hatte, untersuchte ich diese auf ihren Gehalt an Mannit. Beim Liegen der durchschnittenen Exemplare in Weingeist wurde schon von Herrn Prof. Reess nach kurzer Zeit das Auftreten von Krystallnadeln auf den Schnittflächen bemerkt.

Der Gang der Untersuchung war folgender:

Das zerkleinerte Material wurde, nachdem es zuvor mit Aether ausgezogen war, mit Alkohol extrahirt; ich erhielt so ein dunkelbraun gefärbtes Extract. Nach dem Entfärben mit Thierkohle schieden sich aus der etwas concentrirten Lösung weisse, glänzende Nadeln aus. Sie wurden abfiltrirt und besassen den dem Mannit eigenen Schmelzpunkt 166° C. Sie lösten sich leicht in Alkohol, nicht in Aether und besassen den süssen Geschmack des Mannit. Im Verhältniss zu der Menge des extrahirten Materials war die Ausbeute eine reichliche.

Die Elementaranalyse ergab die Formel $C^6H^{14}O^6$:

0,0581 g. Substanz gaben 0,0838 Kohlensäure und 0,0403 g. Wasser.

Es entspricht dies:

	Gefunden.	Berechnet für $C^6H^8(OH)^6$.
Kohlenstoff .	39,33	39,56
Wasserstoff .	7,70	7,69
Sauerstoff . .	52,97	52,75
	100,00	100,00.

1) Beiträge zur Physik und Chemie 44 und 123.

2) Arch. d. Pharm. 189, 24.

Es ist somit das Vorkommen von Mannit in Elaphomyces granulatus bestätigt.

Wie Thörner[1] in Agaricus integer eine verhältnissmässig grosse Ausbeute an Mannit constatirte, erhielt auch ich aus dem untersuchten Pilz, von dem mir gerade nicht sehr viel zur Verfügung stand, doch eine reichliche Abscheidung von Mannit. Die Bemerkung Thörner's, dass die Pilze überhaupt zur Darstellung von Mannit ein wegen ihrer Billigkeit geeignetes Material sein dürften, findet auch hiernach ihre vollständige Berechtigung.

Mineralbestandtheile des Lactarius piperatus.

Wenn auch zahlreiche Aschenanalysen von niederen Pflanzen in der Literatur vorhanden sind, so ist doch gerade die Klasse der Pilze vernachlässigt worden; es liegen bis jetzt keine sicheren Anhaltspunkte über die Quantitätsverhältnisse der normalen Aschenbestandtheile vor. Wohl sind Bestimmungen einzelner Bestandtheile gemacht worden, jedoch fehlen vollständige Aschenanalysen. Die einzigen Arbeiten, welche in dieser Hinsicht hier erwähnt werden müssen, sind von O. Siegel[2] und O. Kohlrausch[3] gemacht worden. Sie untersuchten mehrere essbare Pilze, so Tuber cibarium, Helvella esculenta, Morchella esculenta, Boletus edulis etc. auf ihre Bestandtheile mit besonderer Berücksichtigung ihres Nahrungswerthes.

Es schien daher von Interesse bei dem vorliegenden Pilze, Lactarius piperatus, den Mineralbestandtheilen in ihren Mengenverhältnissen eine eingehende Beachtung zuzuwenden, weshalb ich grössere Mengen Asche herstellte und dieselbe quantitativ untersuchte.

Die Veraschung wurde in Porzellanschalen in einem geeigneten Thonofen bei möglichst niedriger Temperatur vorgenommen. Im Gange der Analyse benutzte ich die von Bunsen in seiner Schrift „Anleitung zur Analyse der Aschen- und Mineralwasser“ angegebene Methode, jedoch mit einiger Abänderung. In Kurzem war der Gang der Untersuchung folgender:

---

1) Berl. Ber. XI. 533.

2) O. Siegel, Dissertation über essbare Pilze. Göttingen 1870.

3) O. Kohlrausch, Dissertation über einige essbare Pilze und ihren Nahrungswerth.

Die abgewogene Asche wurde in einen mit Glasstöpsel versehenen Cylinder gebracht und mit c. 20 C.C. Wasser übergossen. Darauf leitete ich in den oberhalb der Flüssigkeit befindlichen Raum Kohlensäure, bis durch Umschütteln nichts mehr davon absorbirt wurde. Nun wurde der ganze Inhalt in eine Porcellanschale geschüttet und auf dem Wasserbad zur Trockene verdampft. Nach längerem Erhitzen der eingedampften Lösung auf 160° wurde die trockene Masse mit Wasser ausgezogen und diese Lösung nochmals zur Trockne verdampft. Es hinterblieb beim Aufnehmen mit Wasser ein geringer Rückstand, der auf ein kleines Filter gebracht und zu dem in Wasser unlöslichen Theil gefügt wurde. Die wässrige Lösung war in ein gewogenes Tropfglas filtrirt worden. Aus dieser wässrigen Lösung wurden zur Bestimmung der gelösten Bestandtheile einzelne Portionen abgewogen. Die Bestimmungen der Bestandtheile in der wässrigen Lösung: des Chlor, der Schwefelsäure, Alkalien, Phosphor- und Kohlensäure wurden genau nach Bunsen ausgeführt. Bei der Analyse des in Wasser unlöslichen Theils, der zunächst mit Salzsäure ausgekocht wurde, schlug ich einen etwas anderen Weg ein.

Ich fällte nämlich die oxydirte, salzsaure Lösung heiss mit Ammoniak und erhielt so sämmtliche Phosphate in den Niederschlag. Durch Schmelzen mit Soda zersetzte ich nun diese unlöslichen Verbindungen. Nach Auskochem der Sodaschmelze mit Wasser fällte ich die in Lösung befindliche Phosphorsäure nach dem Ansäuern mit Salpetersäure zunächst mit molybdänsaurem Ammoniak. Nachdem sich bei weiterer Concentration des Filtrats von dem erhaltenen Niederschlag nichts mehr ausschied, löste ich den gesammten Niederschlag in Ammoniak, fällte mit der Magnesiamischung und wog den Niederschlag als Pyrophosphat. Den in Wasser unlöslichen Theil der Schmelze, welcher Mn, Fe, Ca und Mg enthielt, löste ich in Salzsäure und fällte das Eisen heiss mit einer eben genügenden Menge Ammoniak aus. Nach dem Glühen wurde es als Eisenoxyd gewogen.

Zum concentrirten Filtrat setzte ich Schwefelammonium und filtrirte das ausgeschiedene Schwefelmangan ab, das in Salzsäure wieder gelöst und durch Kochen mit kohlensaurem Natron als Manganoxyduloxyd ausgeschieden und als solches bestimmt wurde. Ca und Mg bestimmte ich nach Verjagen des Schwefelammonium und Abfiltriren des abgeschiedenen Schwefel nach Fällung mit oxalsau-

rem Ammonium und phosphorsaurem Natron als Calciumoxyd und pyrophosphorsaure Magnesia. Im Filtrat von dem zuerst erhaltenen Ammoniakniederschlag, der die Phosphate etc. enthielt, verfuhr ich bei der Bestimmung des Kalkes und Magnesia gerade so wie oben.

Der in Salzsäure unlösliche Theil wurde, nachdem er getrocknet und gewogen, mit einer Lösung von Aetznatron und kohlensaurem Natron ausgekocht. Durch Differenz im Gewicht des wiedergewogenen Rückstandes erhielt ich die enthaltene Kieselsäure, deren so gefundenes Gewicht mit der durch Zersetzen der alkalischen Lösung durch Salzsäure und Eindampfen erhaltenen Kieselsäure übereinstimmte.

Die Kohlensäurebestimmung in der wässrigen Lösung war mit dem von Bunsen in der oben erwähnten Schrift beschriebenen Apparat vorgenommen worden.

Die Resultate meiner Analyse sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

Diese Analyse liefert wiederum einen Beleg für die Thatsache, dass den Pilzen eine auffallend grosse Menge Phosphorsäure und Alkali zukommt. Dieser hohe Gehalt an diesen Bestandtheilen ist eine für die Pilze charakteristische Erscheinung. Vergleicht man in dieser Hinsicht einige der Analysen von O. Siegel und O. Kohlrausch, die im Verhältniss zu den früher gemachten weit zuverlässiger sind, so findet man diese Thatsache ebenfalls bestätigt. O. Siegel fand in der Asche von Boletus edulis 20,12 % Phosphorsäure und 50,95 % Kali, so dass diesen Mengen gegenüber die anderen Bestandtheile verschwindend gering sind. Agaricus Cantharellus enthält nach seinen Angaben 31,32 % Phosphorsäure und 48,75 % Kali. Auch in Morchella esculenta, die sowohl von Siegel wie von Kohlrausch untersucht wurde, ist ein bedeutender Gehalt an Phosphorsäure und Kali zu verzeichnen. Die Angaben beider geben ziemlich dieselben Resultate. Kohlrausch fand 39,03 % Phosphorsäure und 49,51 Kali; Siegel giebt 37,75 % Phosphorsäure und 50,04 % Kali an. Auch bleibt es eine erwähnenswerthe Thatsache, dass der Gehalt an in Wasser unlöslichen Phosphaten des Calciums, Eisens, Mangans ein verhältnissmässig sehr geringer ist, dagegen die Kieselsäuremengen sehr in den Vordergrund treten.

Zusammenstellung der Resultate der Aschenanalyse von Lactarius piperatus.

			Davon abgew. Portion		Auf 10, 10 Reinasche berechn.	Auf 100 Thl. Reinasche ber.	Berechnete Verbindungen in %
Rohasche von Lactarius pip. Fr. g. 10, 5639	In Salzsäure unlöslich 0,4639 g.						
	„Reinasche" g. 10, 10	Erhaltene Lösung in Wasser g. 91,6724 87.97 %	8,6319	AgCl 0,0470	Cl : 0,1231	Cl : 1,19	KCl = 2,41
			11,1271	$BaSO^4$ 0,1736	SO^4 : 0,5857	SO^4 : 5,74	K^2SO^4 = 10,40
			19,4900	K^2PtCl^6 3,0275 = KCl 0,9237	Ka : 4,2305	Ka : 41,77	K^2CO^3 = 44,76
				KCl + NaCl 0,9389 = NaCl 0,0152	Na : 0,0515	Na : 5,04	Na^3PO^4 = 12,03
			6,9612	$Mg^2P^2O^7$ 0,1397 (PO^4 — Best.)	PO^4 : 1,5737	PO^4 : 15,42	K^3PO^4 = 18,37
			17,84	12,9 C. C. Norm.-Säure	CO^3 : 0,387	CO^3 : 19,48	
		in Wasser unlösl. Theil, in Salzsäure gelöst 13,51 %	CO^2 beim Lösen in Salzsäure = Spuren von		CO^2 = 0,1	CO^2 : 2,25	$Fe^2(PO^4)^2$ = 1,57
			$Mg^2P^2O^7$ (PO^4-Best.)	0,2269	PO^4 = 0,1941	PO^4 : 1,90	
			Fe^2O^3	0,4452	Fe = 0,3116	Fe : 3,08	Fe^2O^3 = 3,55
			Mn^3O^4	0,0262	Mn = 0,0188	Mn : 0,18	$Mn^3(PO^4)^3$ = 0,38
			CaO	0,0325	Ca : 0,0232	Ca : 0,23	$Ca^3(PO^4)^2$ = 0,47
			CaO	0,0384	Ca : 0,0274	Ca : 0,27	$CaCO^3$ = 0,62
			$Mg^2P^2O^7$ (Mg-Best.)	0,3566	Mg : 0,0771	Mg : 0,76	$MgCO^3$ = 2,66
			SiO^2	0,3753		SiO^2 : 3,68	SiO^2 = 3,68
							101,48

Apparat zur Maassanalyse.

Von B. Kohlmann in Reudnitz-Leipzig.

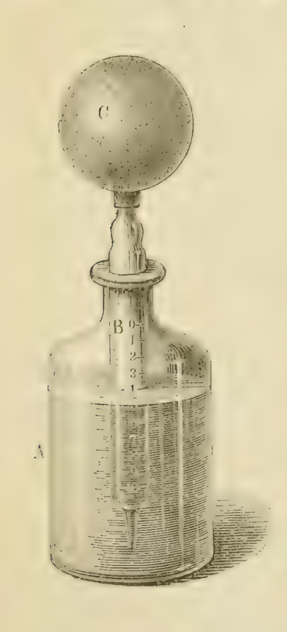
Die Anwendung der Maassanalyse zur Prüfung der Präparate, wie sie die neue Pharmacopoe vorschreibt, ist zwar als ein grosser Fortschritt zu betrachten, allein ehe sie mehr in Fleisch und Blut übergeht, muss ihre Handhabung noch vereinfacht werden. Die bisherige Einrichtung der in einem Halter befindlichen Quetschhahnbürette ist für diejenigen, welche nicht fortwährend zu titriren haben, immer noch zu complicirt und ihre Verwendung erfordert für Reinigung und andere nebensächliche Arbeiten einen viel grösseren Zeitaufwand, als die Arbeit des Titrirens. Ist schon das Einfüllen der Normallösung in die Bürette vermittelst eines kleinen Trichters, das Entfernen der Luft aus dem Gummischlauche und das genaue Einstellen der Lösung auf den Nullpunkt umständlich, so nimmt das nach beendigtem Versuche erforderliche Zurückfüllen der nicht verbrauchten Normallösung und das Reinigen von Trichter und Bürette geraume Zeit in Anspruch; wird dann die Bürette, ehe sie vollständig getrocknet ist, wieder gebraucht, so hat man sie vorher wieder mit Normallösung auszuspülen, wodurch natürlich Verluste der doch immer in Rechnung zu stellenden Normallösungen eintreten; dabei kommen letztere fortwährend mit der Luft in Berührung, was bei empfindlichen Lösungen, z. B. Chamäleon, Kalilauge u. a. wohl zu beachten ist.

Berücksichtigt man ferner die Umständlichkeit der Instandhaltung der einzelnen Theile der Büretten, also des Gummischlauches, der Glasspitze und des Quetschhahns, sowie auch der Einfülltrichterchen, bei denen fortwährend Neuergänzungen erforderlich sind, so wird Niemand verkennen, dass, wie schon oben erwähnt, die Vor- und Nacharbeiten einer einzelnen Titrirung viel zeitraubender sind, als diese letztere selbst.

Mit Recht wird für pharmaceutische Zwecke die Binks'sche Bürette empfohlen, deren Handhabung sich schon viel einfacher gestaltet, als die Eingangs erwähnte; aber auch hier ist das jedesmalige Füllen und Reinigen nicht zu umgehen; dabei erschwert die Länge der Röhre das gleichmässige Zufliessenlassen und wenn man die Menge der ausgeflossenen Lösung beurtheilen will, muss der Versuch unterbrochen und die Röhre in die vertikale Lage zurückgebracht werden; sehr leicht bleibt auch in der Ausflussspitze ein

Theil der Lösung hängen und dies verzögert wieder das rasche Ablesen an der Skala.

Um alle diese Uebelstände zu beseitigen wurde die Flaschenbürette construirt; ihre Einrichtung ergiebt sich aus beistehender Zeichnung. Die Flasche A, beiläufig etwa 3—400 C.C. enthaltend, trägt statt des Glasstöpsels eine eingeschliffene, genau schliessende Bürette B, welche unten in eine feine Spitze ausläuft; an der oberen Oeffnung ist sie mit einem Gummiballon C verschlossen.



Die Handhabung dieser Bürette ist sehr einfach: Die Flasche A enthält die Normallösung und dient zugleich als Standgefäss für letztere; hebt man nun die Bürette aus der Flüssigkeit, comprimirt den Gummiballon C, taucht die untere Spitze wieder in die Normallösung und lässt alsdann den Druck auf den Ballon allmählich geringer werden, so kann man die Lösung in der Bürette bis zu einem beliebigen Punkt aufsteigen lassen; mit der auf diese Weise gefüllten Bürette lässt sich, während man in der linken Hand das Gefäss mit der zu titrirenden sehr leicht mit der rechten Hand manipuliren und die Normalösung in einem dünnen Strahle oder tropfenweise, je nachdem man den Ballon mehr oder weniger comprimirt, so lange zusetzen, bis die verlangte Reaction eintritt.

Nach beendetem Versuche verschliesst man vermittelst der Bürette die die Normallösung enthaltende Flasche und die ganze Arbeit ist hiermit beendigt.

Die Vortheile dieses Verfahrens liegen auf der Hand; eine Vorbereitung zum Titriren oder ein nachheriges Auswaschen von Röhren, Trichtern etc. ist hierbei nicht nöthig, sobald man für jede der gebräuchlichen 10 Normallösungen eine Flaschenbürette besitzt.

Wenn man ferner berechtet, dass eine gute Quetschhahnbürette etwa ebensoviel kostet, als eine Flaschenbürette, bei letzterer aber die Ausgaben für Gestell und Reparatur wegfallen, so verdient auch in pecuniärer Beziehung die Flaschenbürette den Vorzug; ausser

der grossen Erleichterung, welche die letztere dadurch bietet, dass sie zugleich als Standgefäss für die Normallösung dient, lässt sich mit ihr auch weit genauer arbeiten, als mit den bisher gebräuchlichen Büretten.

Bekanntlich sind bei letzteren die Cubikcentimeter in höchstens $^1/_{10}$ getheilt und zwar entspricht nur in den seltensten Fällen $^1/_{10}$ C.C. einer bestimmten Anzahl Tropfen; will man nun eine Reaction ausführen, bei welcher ein einzelner Tropfen ausschlaggebend ist, so muss man die Bruchzehntel an der Skala abschätzen, was natürlich zu Ungenauigkeiten führt. Die Flaschenbürette giebt aber ein genaues Resultat, denn sie ist so construirt, dass alle ausfliessenden Tropfen gleiches Gewicht besitzen und man kann durch eine einmalige Feststellung genau ermitteln, wieviel Tropfen der Normallösung zu einem Cubikcentimeter derselben gehören; hat man nun z. B. durch den Vorversuch festgestellt, dass zur Beendigung der Reaction 5—6 C.C. der Normallösung gehören, so lässt man zunächst aus der Bürette 5 C.C. auslaufen und zählt dann die bis zum Eintritte der Endreaction verbrauchten Tropfen. Man erhält hierdurch so genaue Resultate, als es mit der Maassanalyse überhaupt möglich ist.

Die Flaschenbüretten lassen sich auch mit eingebrannter Schrift versehen, so dass man dieselben sowohl in der Officin, als in dem Laboratorium als Standgefässe benutzen kann.

Preisarbeit der Hagen-Bucholz'schen Stiftung.

Von Joh. Schmieder d. Z. stud. pharm. in Breslau.[1]

„Ueber die verschiedenen Präparate des Extract. secalis cornuti, die unter dem Namen, wie als purum, bisdepuratum, depurat. pro injectione, dialysat. Bonjeau, Wernich, Bombelon, Ergotin Wiggers vorkommen, herrscht unter den Aerzten sowohl, wie unter den Apothekern eine heillose Confusion. Es wird eine kritische Bearbeitung der

---

1) Bei dem Interesse einer derartigen Uebersicht ist die Wiedergabe ziemlich vollständig erfolgt. Rdt.

verschiedenen Vorschriften, soweit sie bekannt oder zu erfahren sind, sowie die Angabe einer Vorschrift zu einem möglichst guten, ergotinreichen Extract. secalis gewünscht.

Das allen Präparaten als Grundlage dienende officinelle Mutterkorn des Roggens — denn nur dieses kann hier in Betracht gezogen werden — ist bekanntlich ein Pilzgewebe, welches sich allmählich auf dem erkrankten Fruchtboden dieser Getreideart bildet und mit der Reife des Kornes auch zugleich seine grösste Wirksamkeit erhält. Näheres über Einsammlung und Conservirung glaube ich hier, als bekannt voraussetzend, übergehen zu können. Dieser ziemlich häufige Pilzkörper der Secale-Arten ist es, welcher zu medicinischen Zwecken gebraucht wird, und zwar dient er in verschiedener Weise zubereitet seinem Zweck, theils als Pulver, theils zu Infusionen und Decocten oder auch als Extract verarbeitet zu direct innerlichem Gebrauch oder zu hypodermatischen Injectionen. Immer und in allen Fällen wegen seiner specifischen Contraction der Lymphgefässe angewandt, sei es nun um innerliche Blutungen zu stillen, sei es bei Geburten durch Zusammenziehung der Gefässe der Uteruswände zu wirken, um den Auswurf des Fötus zu beschleunigen.

Jedenfalls dem Ansehen nach lange bekannt war dieses sogenannte Mutterkorn doch hinsichtlich seiner Wirksamkeit fast bis in die neueste Zeit unbeachtet geblieben. Es war im Jahre 1688, als durch Cramerius zum ersten Male der Ruf hinaus in die Welt drang, dass sich in Deutschland die Hebeammen desselben mit grossem Erfolge bedienten; trotz alledem aber hatte sich dieses Gerücht nicht über die vaterländischen Grenzen ausgedehnt. Die Ersten, welche das Mutterkorn näher studirten, waren Vauquelin und Maas, die darin ein Gebilde von alkalischer Reaction zu erblicken glaubten. Ihnen folgte im Jahre 1831 Wiggers mit der Darstellung eines Präparates „Ergotin“ genannt, dem sich dann nach und nach verschiedene Präparate anreihten, deren Darstellungsweise und in Folge dessen natürlich auch deren Wirkung je nach den verschiedenen Ansichten der einzelnen Autoren bedeutend von einander abwichen.

Endlich in der neuesten Zeit wurden durch die Arbeiten über die chemische Constitution des Mutterkorns von Dragendorff, welche er im Verein mit Podwissotzki ausgeführt hatte, die Augen aller Aerzte und Chemiker auf diesen so unscheinbaren Körper gelenkt. Das Resultat dieser Arbeiten war, dass zweien Körpern, der Sclerotin-

säure und dem Scleromucin die so grossartigen Wirkungen zugeschrieben wurden, welche Ansichten noch heute unangetastet dastehen. Theils durch Suchen nach Isolirung des wirksamen Princips, theils durch die furchtbare Verwirrung der Ansichten, über die Zusammensetzung eines so complicirten Körpers entstanden eine Menge Mutterkornpräparate, indem der eine immer noch ein besseres und wirksameres Präparat der leidenden Menschheit zu liefern glaubte, als der andere. So kreuzten sich die Ansichten bald derartig, dass in der That von der einen Seite das als wirksam angesehen wurde, was die andere als geradezu schädlich verwarf. Die Reihe der Präparate, unter dem Namen Ergotin oder Extract. secal. bekannt, und der verschiedensten Vorschläge erfuhr bald eine enorme Ausdehnung; jede Ansicht fand natürlich auch seine Anhänger, von wie langer Dauer allerdings dies war, ist eine andere Frage, häufig nur eine vorübergehende. Jedenfalls aber verfehlte das häufige Auftreten eines neuen Extractes nicht, dazu beizutragen, dass sowohl unter dem bereitenden pharmaceutischen, wie unter dem ordinirenden ärztlichen Personal bald eine allgemeine Confusion entstand, welche so ziemlich noch besteht, zweifelnd, welchem von diesen zahlreichen, theilweise sogar durch hohe Autoritäten empfohlenen Mitteln der Vorzug zu geben ist. Eine sehr erwünschte Kritik über die physiologische Wirkung der verschiedenen Bestandtheile des Mutterkorns kann aber nur von ärztlicher Seite Erledigung finden, um so endlich den Wirrwarr zu lösen. Diese Arbeit folgt den Ansichten Dragendorff's und beginnt mit Kritik der verschiedenen, im Laufe der Jahre entstandenen Extracte, welche theils unter dem Namen Ergotin oder Extract. secalis bekannt sind. Das erste, was auffällt, wenn wir die verschiedenen Extractiv-Stoffe betrachten, ist die Consistenz und in Hinsicht der Darstellungsweise „das Extractionsmittel“. Nach beiden Punkten hin könnte man die Extracte folgendermaassen sondern:

a) trockene Extracte,
b) von dicker Extract-Consistenz,
c) Fluid-Extracte,
d) alkoholische Extracte,
e) dialysirte Extracte.

Unter den trockenen Extracten der ersten Gruppe finden wir zwei, namentlich das Ergotin Wigger's und das Extract. dialysat. Wernichii.

Ersteres zunächst, das älteste von allen Präparaten, ist, wie die Benennung „Ergotin" andeuten könnte, kein Alkaloïd, sondern enthält, wie aus der folgenden Darstellungsweise ersichtlich, nur die toxisch wirkenden, in absolutem Alkohol löslichen Stoffe des Mutterkorns. Seine Darstellung ist folgende. Nachdem das ölreiche, vorher in Pulver verwandelte Pilzgewebe mittelst Aether oder Schwefelkohlenstoff von dem 30—35 % betragenden fetten Oele befreit ist, wird das rückständige, getrocknete Pulver mit kochendem Alkohol behandelt. Diese alkoholischen Auszüge werden im Wasserbade abgedampft, und der trockene Rückstand mit kaltem destillirtem Wasser erschöpft. Die alsdann nach der Behandlung mit Wasser rückständige und in Pulverform gebrachte Masse stellt das Ergotin Wigger's dar, deren Ausbeute ungefähr 1,0 — 1,25 % des Kornes betragen soll. Es stellt ein rothbraunes Pulver dar von scharf bitterem Geschmack, ist unlöslich in Wasser und Aether, welche Bestandtheile ihm ja durch den Gang der Darstellung entzogen sind. Es bleiben also als alkoholische Bestandtheile, aus denen das Ergotin Wigger's zusammengesetzt ist, das Harz, der Farbstoff Fuscosclerotin und Picrosclerotinsäure, gerade die Stoffe, welche die giftigen Eigenschaften des Secale cornutum repräsentiren, lähmend auf das Nervensystem einwirken, Paralyse der Extremitäten hervorrufen und desshalb überall als untauglich verworfen werden. Das Wigger'sche Ergotin zeigt sich dadurch ganz unbrauchbar, sowohl in Hinsicht seiner Bereitungsweise, wie der therapeutischen Wirkung, weshalb es auch fast nie in der Praxis angewendet worden ist, sondern nur als erstes einen Platz in der Geschichte behält.

Die Behandlung mit Aether entfernt, wie schon gesagt, das fette Oel, welches auch rein wässerigen Extracten völlig fehlt, aber äusserst giftige Eigenschaften besitzen soll und daher gar nicht zu verwenden ist. Ausserdem fehlt noch das ebenfalls in Aether lösliche, von Tanret, einem Franzosen, empfohlene Alkaloïd Ergotinin, welches nur in minimaler Menge im Mutterkorn enthalten und sehr leicht der Zersetzung durch die Luft unterworfen ist. Jedenfalls ein ganz überflüssiger Körper, da ja auch die wässerigen Extracte ohne dieses die gewünschte Wirkung äussern. Die in Wasser löslichen, wirksamen Bestandtheile sind theils gar nicht in Lösung gegangen, theils nachher noch sorgfältig durch Behandlung mit Wasser entfernt worden. Dadurch fehlen gänzlich die beiden, von Dragendorff als activ erkannten, in Wasser löslichen Körper, die Sclerotinsäure und das

Scleromucin. Die erstere ist, wie der Name schon sagt, eine Säure, welche, wie therapeutische Versuche ergeben haben, die Eigenschaft, Uterus- und Darmblutungen in kurzer Zeit zu stillen, in hohem Maasse besitzt. Man hat den Körper isolirt und unter grossem Lobe in die Praxis einführen wollen, ist aber dabei leider auf grosse Schwierigkeiten gestossen. Die äusserst leichte Zersetzbarkeit dieser Säure durch Luft und angezogene Feuchtigkeit tritt der Anwendung entgegen, vielleicht trägt auch der hohe Preis dazu bei. Später angestellte Versuche fielen auch negativ aus, so ist selbige jetzt fast vollständig ausser Anwendung gekommen. Das zweite ist das Scleromucin, eine stickstoffhaltige Materie von gummiger Natur und nach Dragendorff betragend 2—3 % des Kornes. Von anderer Seite wird behauptet, dass die Sclerotinsäure sich allmählich in Scleromucin umwandele, so dass also frisches Secale mehr Säure, älteres mehr Scleromucin enthalte. Sind Dragendorff's Behauptungen richtig, so müsste das Scleromucin im Extract verbleiben und nur darauf gezielt werden, die gummigen Bestandtheile und Eiweissstoffe zu entfernen. Man hat auch versucht, diesen Körper, Scleromucin, zu isoliren, aber mit noch weniger Erfolg, als bei der Säure. Nach meinen vielfachen Versuchen dürfte es wohl vergeblich sein, aus dem Mutterkorn einen, alle Eigenschaften des Ganzen repräsentirenden Körper jemals ausscheiden zu können; nur ein auf rationelle Weise dargestelltes wässeriges Extract kann diesen Anforderungen genügen, d. h. ein wässeriger Auszug als Grundlage, aus dem dann indifferente Stoffe zu entfernen sind. Ein wässeriger Auszug, ein infusum secal. cornut., wird, vorausgesetzt dass das vorhandene Mutterkorn gut ist, bei innerlichen Blutungen von guter, wenn auch nicht exacter Wirkung sein; exact deshalb nicht, weil die chemische Zusammensetzung bei allen Naturproducten grosse Schwankungen aufweist, wie der wechselnde Gehalt der Chinarinde an Chinin, der des Opiums an Morphin u. dergl. Da aber der am Krankenbett thätige Arzt ein sicher wirkendes, ein in seiner Zusammensetzung sich immer gleich bleibendes Medicament an der Hand haben muss, so gebührt unstreitig dem aus frischem, durch die Einflüsse der atmosphärischen Luft unberührt gebliebenen Mutterkorn dargestellten, in seiner Zusammensetzung sich fast gleich bleibenden unzersetzten Extract der Vorzug.

Somit gehe ich zu den dicken Extracten über; das zweitgenannte Wernich'sche soll zwar trocken sein, ist aber gewöhnlich extract. spiss. sowohl in den Apotheken, wie in dem Handel, wes-

halb es später unter den dialysirten näher betrachtet werden wird. Die zahlreichen Modificationen des extract. Bonjeau sind wirkliche Extractiv-Producte, obwohl Bonjeau es mit den Namen Ergotin belegte. Diesem Manne gehört das Verdienst, das bis dahin (1843) gebräuchliche, wässerige Extract, ein einfach eingedickter wässeriger Auszug, in sofern verbessert und haltbarer gemacht zu haben, als er durch Zusatz von Alkohol zu den bis zu einer gewissen Consistenz eingedickten Auszügen die Gummistoffe und einen Theil der Salze fällte. Der Gang der Darstellung ist nach der Originalarbeit Bonjeau's (Comptes rendus, juillet 17, 1843) ungefähr folgender. Es wird das Mutterkorn mit Wasser erschöpft und zu dem bis zur Consistenz eines dünnen Syrups abgedampften Auszuge Alkohol in grossem Ueberschusse zugesetzt, um die gesammten gummösen Stoffe zu fällen. Es wird weiter gesagt, dass das nach dem Verdunsten der alkoholischen Flüssigkeit restirende Extract die wehentreibende, mehr aber noch die blutstillende Eigenschaft des Kornes, dagegen keinerlei giftige Eigenschaften besässe.

Obgleich diese Vorschrift viel ungewisses birgt, so ist es doch leicht, nach der Ausbeute auf den Procentgehalt an Weingeist, wenn auch Bonjeau sagt „im Ueberschuss", schliessen zu können. Es findet sich angegeben 14—16 % Ausbeute, was ungefähr dem Verfahren der Ph. Germ. entsprechen würde, derzufolge nach Zusatz von Alkohol eine ca. 51 % Alkohol enthaltende Flüssigkeit entsteht. Da aber Scleromucin in 50 % Alkohol nicht mehr löslich ist, so müsste dies vollständig gefällt sein und es gleichgültig sein, ob ich soviel Alkohol zusetze, um eine 50 oder soviel um eine 70 %ige Lösung zu erhalten, da die Sclerotinsäure noch in 80 % Alkohol löslich ist. Ich habe aber bei einer 70 % alkoholischen Lösung ca. 8—9 % Extract-Ausbeute erhalten, während die Vorschrift der Ph. Germ. 14—18, also das doppelte ausgiebt. Entweder sind nach dem Verfahren der Ph. Germ. nicht die gesammten gummösen Bestandtheile gefällt mit Einschluss des Scleromucin, da dieses schon durch einen Gehalt von 45—50 % beseitigt werden soll, was nach der Ausbeute von 8—9 % bei 70 % Alkohol angenommen werden muss, oder es sind die Angaben über die Fällung des Scleromucin nicht richtig. Wahrscheinlich ist aber in allen Extracten nur die wirksame Sclerotinsäure enthalten, vermischt mit mehr oder weniger indifferenten Extractiv-Stoffen. Ferner soll das Extr. Bonjeau „zur Syrupsconsistenz" abgedampft werden, wobei es sehr schwer wird,

eine sichere Grenze zu ziehen, und leicht Differenzen von 5—10 Procent und mehr eintreten können. Daher würde es unbedingt vorzuziehen sein, die Auszüge bis zu einer steiferen Consistenz einzuengen, an einer entnommenen Probe den Wassergehalt zu bestimmen und dann darnach die ganze Masse auf ein bestimmtes vielfaches, vielleicht auf das doppelte Gewicht an trockenem Extracte zu stellen, um ganz sicher zu sein, dass bei Zusatz von 5 Theilen Alkohol eine solche Lösung mit 69,15 oder bei Zusatz von 6 Theilen eine mit 72,85 % Alkohol entstehe und sonach die Extracte wenigstens immer gleichmässig ausfallen. Immerhin war gegen die früheren gegebenen Vorschriften durch die Veröffentlichung der Bonjeau'schen Arbeit viel gewonnen, man wusste wenigstens, worauf es ankam; daher kann man auf diesem Wege fortarbeiten, indem man die anhaftenden Mängel zu beseitigen sucht. Ausserdem ist es ein einfacher, in jeder kleinen Apotheke ausführbarer Gang der Darstellung, was durchaus nicht zu unterschätzen ist. Ob, wie vielfach ausgesprochen, das ächte Bonjeau'sche Extract seine Güte ausser dem einfachen, aber sinnreichen Modus auch einem äusserst wirksamen Rohmaterial verdankt, indem angeführt wurde, dass das südliche Frankreich (leider konnte ich den Bezirk nicht erfahren, in dem Bonjeau seinen alljährlichen Bedarf sammeln lässt) ein bedeutend wirksameres Mutterkorn producirt, wie Deutschland, muss dahin gestellt bleiben, möglich wäre es, wie z. B. bei fol. Digitalis und Belladonnae, rad. Aconit. etc., deren Gehalt an wirksamem Princip je nach der Gegend verschiedenen Schwankungen unterworfen ist. Es könnte jedoch auch davon herkommen, dass das Mutterkorn direct von den Aehren gesammelt war, anstatt auf der Tenne der Scheune aufgelesen, wie häufig geschehen soll.

Aehnlich dem Ergotin Bonjeau ist die sogenannte methode de Cadet, welche von der société des pharmaciens de Bordeaux acceptirt ist. 1000,0 in grobes Pulver verwandeltes und getrocknetes secale cornut. werden mit $^1/_3$ ihres Gewichtes kalten Wassers angerührt und zwölf Stunden damit in Berührung gelassen, aldann mit 4 bis 6000,0 Wasser deplacirt. Soweit die Abänderung obengenannter Gesellschaft, der alsdann die Cadet'sche Methode folgt.

Oder man acceptirt dieselbe ganz und verfährt folgendermaassen. 1000,0 frisches, nicht getrocknetes secale wird grob pulverisirt und in eine Flasche von 5 Liter Rauminhalt geschüttet und diese mit destillirtem Wasser angefüllt. Nach Verlauf von 24 Stunden wird

mittelst Heber die klare Flüssigkeit abgezogen und im Wasserbade eingeengt. Das in der Flasche Restirende wird nochmals mit Wasser sechs Stunden macerirt, dann ebenso wie vorher verfahren und mit der ersten Flüssigkeit vermischt. Nach Filtration des Ganzen wird abgedampft, bis die heisse Flüssigkeit 18° am Beaumé'schen Aräometer anzeigt, worauf man erkalten lässt und mit dem sechsfachen Volum 92 % Alkohol vermischt. Nach 24 Stunden sondert man den Niederschlag durch Filtration und dampft zur Extract-Consistenz ab. Es wird eine Ausbeute von 8 %, ein braunrothes Extract von specifischem Geruch und Geschmack erhalten, das sich vollständig in 50 % Alkohol lösen soll. Soweit die Angaben.

Dass die société de Bordeaux ein vorheriges Erweichen vornehmen lässt, ist in Hinsicht der darauf folgenden Deplacirung ganz angemessen, dürfte auch insofern seinen Vortheil haben, als man nicht so grosse Mengen Flüssigkeit abzudampfen hat. Sodann wird der Extractionsprocess rascher zu Ende geführt, was hauptsächlich bei Darstellung des Extractes im Sommer hinsichtlich der leicht eintretenden Fermentation und der daraus folgenden Zersetzung der Bestandtheile einer 2 bis 3 Mal wiederholten Extrahirung vorzuziehen ist. Die Anwendung eines Aräometers hat manche Bedenken, und schliesst ein exactes Arbeiten aus, weil wir es mit keinem Körper von gleicher Zusammensetzung zu thun haben, weshalb auch der Stand des Aräometers in Folge des bald grösseren, bald geringeren Gehalts an Salzen und des wechselnden Gehaltes an Scleromucin und Gummistoffen nichts Bestimmtes ergeben kann, und der darauf folgende Zusatz von allerdings hochprocentigem Weingeiste bald ein mit mehr oder weniger Gummistoffen beladenes Extract geben wird. So lobenswerth die Anwendung eines 92 % Alkohols im Gegensatz zu verdünntem ist, so kann doch der Gehalt des wässerigen Auszuges sehr wechselnd sein und das Extract ebenso werden. Diese Vorschrift verordnet ebenso, wie die Bonjeau'sche, Eindampfen zur dicken Extract-Consistenz an, was jedenfalls wieder grosse Schwankungen gestattet. So wenig Bedeutung es haben wird, ob unwirksames Extract 5 — 10 % Wasser mehr enthält, kann dies bei einem so energisch wirkenden Arzneimittel, wie extract. secalis, keineswegs gleichgültig sein. Die Ansichten über die Consistenz der Extracte sind sehr mannigfach; will man genau arbeiten, so würde die Bestimmung des Wassergehaltes nöthig sein, um nicht Präparate mit 10 — 15 — 20 % Wasser u. s. w. zu erhalten, wie es in der That

von mir gefunden wurde. Die Angabe der Ausbeute von 8 % bestätige ich, sobald man die erhaltenen Auszüge von allen Gummistoffen und von den Salzen, so viel als möglich, befreit, dagegen dürfte die Forderung, dass sich das Extract in 50 % Alkohol klar lösen soll, bei einem wirklich brauchbaren Extract auf „löslich in 70 % Alkohol“ zu erhöhen sein, weil Sclerotinsäure, das wirksamste Princip, noch nicht einmal durch 80 % Weingeist ausgeschieden wird. Natürlich haben wir dann nur ein Präparat, welches alle Sclerotinsäure vermischt mit Extractivstoffen und Salzen und Mycose enthält.

Von genannter pharmaceutischer Gesellschaft in Bordeaux ist auch zu gleicher Zeit die methode de Catillon einer Prüfung unterzogen worden, deren Bereitungsart darin besteht, den Gang der Darstellung umzukehren, also direct das Pulver mit 75 % Weingeist zu deplaciren, die Auszüge abzudampfen und den Rückstand mit Wasser wieder zu lösen. Der weitere Verlauf ist dann, wie bei dem vorigen Extract. Die Gründe, welche die société angiebt, dass diese Methode der vorigen nachstände, als da sind: nur gleiche Ausbeute, wie nach der methode de Cadet, ferner, es resultire ein ungleichförmigeres Extract und weniger dem in den Apotheken vorhandenen entsprechend, besagen eigentlich nichts. Zunächst ist man durch die directe Anwendung von Alkohol dem Fällen der Gummistoffe überhoben, und werden die Präparate aller Apotheken immer gleich gut ausfallen, weil die Methode bestimmter ist und die Extraction viel gleichmässiger verläuft, und an eine Fermentation gar nicht zu denken ist. Allerdings werden auch Harzstoffe gelöst, aber durch das Abdampfen des Alkohols wieder unlöslich und können durch Filtration leicht getrennt werden. In Folge dessen ziehe ich jedenfalls diese Methode vor, zumal die Ausbeute dieselbe ist und ein ausgezeichnetes Präparat liefert, welches sich auch vorzüglich in Extract-Consistenz conservirt und in 75 % Alkohol löslich ist.

Fast gleich oder gleich mit dem Bonjeau'schen Verfahren, wie ich schon bei Besprechung der Original-Vorschrift erwähnte, lautet die Vorschrift der Pharmacop. Germ. und ebenso diejenige der Pharm. Helvetic. und fast wörtlich mit der Angabe Bonjeau's, die des Code français. Die deutsche Pharmacopoe lässt die Auszüge zur Syrupsconsistenz eindampfen und mit einem dem angewandten Mutterkorn gleichen Gewicht verdünnten Alkohols (69 — 70 %) versetzen; die Ph. helvet. das 3fache Gewicht des zur Syrupsconsistenz eingeengten

Extractes ebenfalls an verdünntem Alkohol. Schliesslich der Code, und zwar hierin von dem Wortlaut der Bonjeau'schen Originalarbeit abweichend, giebt an: 86 % Alkohol im Ueberschuss. So verschieden alle drei Angaben sind, so liefern sie doch alle dieselbe Ausbeute und scheint es, darnach zu urtheilen, ganz gleichgültig zu sein, welchem modus praeparandi man folgt. Jedenfalls enthalten sie alle drei noch Gummistoffe und die so verderbliche Mycose, weshalb sie wohl von guter Wirkung sein können, aber immerhin einer allmählichen Zersetzung unterworfen sind, welche natürlich je nach dem Verdünnungsgrade schneller oder langsamer, aber unaufhörlich fortschreitet. Man kann dies leicht beobachten, indem man Extracte verschiedenen Alters in Wasser löst, wobei man je nach dem Alter mehr oder weniger trübe Lösungen erhält. Es sind also an allen dreien dieselben Fehler aus denselben Gründen zu tadeln, wie bei dem Original. Das Extract der Ph. Germ. findet sich gewöhnlich unter der Bezeichnung aquosum Ph. Germ. oder von der Anwendung des Spiritus abgeleitet spirituosum Ph. Germ. in den Preislisten der Droguisten, im Gegensatz zu einem rein wässerigen — aquosum —, welches nur den durch Erhitzen vom Eiweiss befreiten, eingedampften wässerigen Auszug darstellt, dessen Nichthaltbarkeit und Ungleichförmigkeit natürlich in Folge der nicht herausgefällten Gummistoffe ganz ausser Frage ist. Es dürfte auch wohl schwerlich jetzt noch eine Verwendung finden. Da gerade bei diesem aquos. ein Erhitzen vorgeschrieben ist zum Fällen der Eiweissstoffe, so muss ich doch hinzufügen, dass ein Erhitzen bis zum Kochpunkte, überhaupt hohe Temperaturen ganz zu vermeiden sind, wenn man so wenig wie möglich die Zersetzung befördern will.

Ausser dem officinellen Extract findet man noch ein nach Art unserer trockenen Extracte mit Dextrin dargestelltes Extr. secal. sicc. im Handel, sicherlich ein ganz überflüssiges Präparat.

In die Reihe der dicken Extracte gehört ferner ein Extr. secal. depurat., dargestellt durch nochmaliges Lösen des Extractes der Ph. Germ. in einem gleichen Volum Wasser und Weingeist, Filtriren und Abdampfen. Obgleich natürlich diesem depurirten Präparat dieselben Fehler anhaften wie dem, aus dem es gewonnen wird, so verdient es doch insofern den Vorzug, da die während des Abdampfens coagulirten Eiweiss- und andere in concentrirter Form unlöslich gewordenen Stoffe oder Zersetzungsproducte abgeschieden werden. Dieses sowohl wie das folgende bisdepurat. sind sehr wirksame,

aber keine Dauer-Präparate. Wollte man nur ein wirksames Mittel, ohne auf die Haltbarkeit Rücksicht zu nehmen, so könnte man sich ruhig mit dem der Ph. Germ. begnügen, dessen gute Wirkung man aus Erfahrung kennt.

Ganz dasselbe gilt auch von dem folgenden, dem jetzigen Wernichii oder bisdepuratum pro injectione. Sein Urheber giebt dazu folgende Vorschrift an, die noch bis vor kurzem geheim gehalten war. Das Extract der Ph. Germ., welches auch diesem als Grundlage dient, wird zweimal mit einem gleichen Gewicht Spiritus von 0,830 p. spec. durchgeknetet, um die durch starken Alkohol extrahirbaren sogenannten Acria, die Schmerzen erregenden Stoffe bei subcutanen Injectionen, zu entfernen. Es ist dies jedenfalls eine sehr zu empfehlende Methode, nur müsste ein anderes Extract als das der Ph. zur Bereitung genommen werden. Dieses jetzige Wernich'sche Extract, war erst ein dialysirtes; jedoch da die Ausbeute (nach Angabe 1 %) so gering war, um auf die Kosten zu kommen und daher in der Praxis zu täglichem Gebrauch wenig geeignet, so stand sein Urheber — nach seinen eigenen Angaben — später davon ab und schlug oben geschilderten Modus ein mit Zugrundlage des officinellen. Bis auf kurze Zeit noch waren alle Pharmaceuten überzeugt in dem Wernich'schen ein dialysirtes Extract zu erblicken, und man war sehr erstaunt, von Wernich selbst offen das Gegentheil aussprechen zu hören.

Ein anderes, nur zu subcutanen Injectionen bestimmtes Extract ist das von Madsen in Kopenhagen in Anwendung gebrachte und empfohlene. Verfasser geht von dem Gedanken aus, dass die freie Säure der schmerzerregende Theil sei und verfährt demnach, indem er diese mit kohlensaurem Natron neutralisirt. Bekanntlich enthalten alle Extracte eine ziemlich constante Menge freier Sclerotinsäure, leicht durch Lacmuspapier nachweisbar, in Folge derer je nach ihrem grösseren oder kleineren Gehalt die subcutanen Injectionen bald von grossem, bald von weniger Schmerz begleitet sein werden. Es muss aber auch ausserdem noch das in Betracht gezogen werden, dass auch etwaige, in dem betreffenden Extract enthaltene acria und Mycose durch Umsetzung in Milchsäure dieselben schmerzhaften, entzündlichen Erscheinungen hervorrufen können.

Wir kommen sodann endlich zu dem letzten der dicken, nicht dialysirten Ergotine, dem Wenzel'schen. Indessen haben wir es diesmal nicht mit einem Extract, sondern mit einem Alkaloïd zu

thun, entdeckt im Jahre 1864 durch fleissiges Studium des wässerigen Extractes. Wenzel schied zwei nach ihm differente Alkaloïde ab, das Ergotin und Ecbolin, welche Dragendorff später beide für identisch erklärte und deren ersterem Wenzel die dem Mutterkorn eigenthümliche, zusammenziehende Eigenschaft zuschreibt. Er verfuhr, um dies Ergotin zu isoliren, folgendermaassen. Nachdem die wässerige Lösung des Extractes mit Bleiacetat ausgefällt und das Filtrat von überschüssigem Blei befreit ist, wird zunächst das Ecbolin mit Sublimatlösung gefällt. Von diesem getrennt, fällt auf Zusatz von Phosphormolybdänsäure das Ergotin und wird nach vollzogener Trennung durch kohlensauren Baryt, in Gegenwart von Wasser abgeschieden. Alsdann wird filtrirt und das Ergotin enthaltende Filtrat abgedampft. Dies war die erste ursprüngliche Vorschrift, welche er später noch dahin abänderte, dass das Mutterkorn mit 60 % Alkohol extrahirt und das Filtrat mit Weinsteinsäure versetzt wurde, wiederum filtrirt und mit Kalkhydrat und Kohle gemischt zur Trockne abgedampft, der Rückstand alsdann mit absolutem Alkohol extrahirt und diese Lösung eingeengt und nach 24 Stunden filtrirt. Schüttelt man dies Filtrat dann mit Aether, so fällt Ecbolin heraus, während die von diesem befreite Flüssigkeit nach weiterem Abdampfen auf Zusatz von Aether das Ergotin in halbflüssiger Form ausscheidet.

Gleichgültig nach welchem Modus bereitet, immer findet es sich als ein dickes, schwarzbraunes und glänzendes Präparat, welches in Wasser und Alkohol löslich ist. Die negativen therapeutischen Versuche erwiesen jedoch abermals, dass es nicht gelungen war, aus dem Mutterkorn einen dessen Eigenschaften ganz und völlig repräsentirenden Körper auszuscheiden, weshalb das Ergotin Wenzel nie über das Versuchsstadium hinaus in die Praxis gedrungen ist.

Somit folgen nun die flüssigen, sogenannten Fluid-Extracte. Ein solches Fluid-Extract hat zunächst die British Pharmacopoeia, welche mit Wasser gewaschenen Aether zur Extraction des groben Secale-Pulvers vorschreibt, um dann das vom Oele befreite und wieder getrocknete Pulver mit Wasser von 160° F. digeriren zu lassen. Die erhaltenen Auszüge werden nach der Filtration bis zu einem Gewichte, das die Hälfte des in Arbeit genommenen Secale ausmacht, abgedampft und das gleiche Gewicht 90 % Weingeist hinzugefügt. Den entstandenen Niederschlag lässt man absetzen, worauf man filtrirt und das erhaltene Filtrat zum flüssigen Extract eindampft

Hierbei dürfte die Frage berechtigt sein, ob es überhaupt unbedingt nöthig sei, das Mutterkorn behufs Extrahirung mit Wasser vorher mittelst Aether vom fetten Oele zu befreien? Ich glaube diese Frage vollständig verneinen zu können, da mehrere vergleichende Versuche, mit nicht ölfreiem und mit mittelst Aether erschöpftem Secale völlig gleiche Ergebnisse lieferten, namentlich auch in der Menge des Extractes. Weder in den wässerigen noch alkoholischen Auszug, da 75 % wohl der höchstprocentige Spiritus ist, der zur Extraction Verwendung finden darf, geht das Oel bei kalter Extrahirung über; bei Digestionstemperatur mögen wohl geringe Spuren in den Auszügen vorhanden sein, jedoch werden diese leicht durch Filtration mit den übrigen Substanzen getrennt, nachdem man vorher hat erkalten lassen. Ebenso überflüssig ist die Digestionstemperatur, da die wirksamen Bestandtheile leicht durch kaltes Wasser gelöst werden und ein warm bereiteter Auszug leichter zur Zersetzung neigt, wie ein auf kaltem Wege bereiteter. Sodann halte ich die Dichte des Extractes für nicht genügend, denn es resultirt nach Zusatz von 90 % Alkohol ungefähr ein Fluidum von ebenso hohem (circa 55 %) Alkoholgehalt, wie nach der Vorschrift der Ph. Germ. Es gelten also hier dieselben Bedenken, welche ich dort angeführt habe. Schliesslich dürfte jedes flüssige Extract zu verwerfen sein, da es weit eher zersetzenden Einflüssen unterworfen ist als ein dickes Extract, wenigstens bis zur Consistenz des Honigs.

Demfolgend ist zu erwähnen und ebenfalls englischen Ursprunges das Ergotin Portaus, in welchem der Erfinder alle Bestandtheile des Secale verbunden wissen wollte und welches auch mit vielem Erfolg in England angewandt worden sein soll, bei uns in Deutschland aber fast gar nicht oder überhaupt nicht in Anwendung gezogen wurde. Seine Darstellung besteht kurz in folgenden Haupt-Puncten. Eine gewisse Quantität Mutterkorn-Pulver wird mit einem Gemisch, bestehend aus gleichen Theilen Spiritus, Wasser und Glycerin macerirt, nach einiger Zeit die Flüssigkeit abgepresst und die Colatur vom Alkohol durch Abdampfen befreit. Andererseits wird der Pressrückstand von neuem mit Wasser angerührt und durch Wasser völlig deplacirt und eingedampft. Alsdann wird dieses so erhaltene Extract in der ersten vom Alkohol befreiten Colatur gelöst, filtrirt und soweit das Ganze eingedampft, bis die Gewichtsmenge des Extractes der des in Arbeit genommenen Mutterkorns gleich ist. Zunächst geht aus der Art der Extraction hervor, dass in der That die Absicht,

in dem Extract alle Bestandtheile des Secale vereinigt zu wissen, erfüllt sein dürfte, denn es finden sich beide von Dragendorff als die wirksamen Körper erkannte, das Scleromucin wie die Sclerotinsäure, in demselben vor, nicht verringert durch Präcipitation mit Weingeist, jedoch zu gleicher Zeit auch in Folge der nachfolgenden Deplacirung alle Gummistoffe, Eiweiss und Salze. Es mag daher wohl das frisch bereitete Extract ein ganz wirksames Product sein, aber es wird diese Eigenschaft nicht dauernd bewahren, sondern leider nur zu bald dem Schicksale der Zersetzung anheimfallen. Schon deswegen dürfte es zu hypodermatischen Injectionen untauglich sein.

Beschleunigt wird die Zersetzung noch durch die dünne Consistenz des Extractes, denn schon an und für sich sind solche Extracte wenig haltbar, um wie viel mehr aber noch ein Extract. secalis, der Auszug so leicht zersetzbarer Pilzformen. Schliesslich ist auch die schwankende Zusammensetzung des Mutterkorns zu erwähnen, dessen Gehalt an wirksamen Extractiv-Stoffen ein sehr schwankender ist und hier die Quantität der Ausbeute dem in Arbeit genommenen Rohmaterial gleichgestellt wird.

Ein anderes flüssiges Extract, dessen Urheber ein Franzose, ist das Ergotine d'Yvon. Ich will hier nur erwähnen, dass wir es hier mit keinem wirklichen Extract, vielmehr gewissermaassen mit einer titrirten Alkaloïd-Lösung zu thun haben. Diesem Präparat liegen die Arbeiten von Wiggers, Wenzell und diej. über das Alkaloïd Ergotinin von Tanret zu Grunde. Diese Angaben würden schon genügen, denn erinnern wir uns der beiden ersten Methoden von Wiggers und Wenzell, so genügt dies, sich ein Urtheil zu bilden über ein Product, welches aus Vereinigung dieser beiden und dem Ergotinin Tauret entstanden ist, obgleich Yvon selbst nur Lob darüber zu sagen weiss. Die Menge der Ausbeute soll ebenfalls der des Kornes gleich kommen.

Den Schluss dieser Gruppe macht ein deutsches Extract und zwar von Hager in seinem Handbuch der pharmaceutischen Praxis angegeben. Hager lässt zu diesem Zwecke das Mutterkorn einfach mit Wasser erschöpfend behandeln, die Auszüge zum halben Korngewicht eindampfen, filtriren und ein gleiches Gewicht Glycerin zusetzen, um so das Ganze auf das Gewicht des angewandten Secale zu stellen. Dieses Extract, dem Portaus'schen fast gleich, sowohl in Bereitung wie Wirksamkeit, schwankt ebenso in der

Zusammensetzung, ist leicht zersetzbar in Folge der noch vorhandenen Gährungserreger u. s. w. Es dürfte wohl zu innerlichem Gebrauche angewandt werden können, nicht aber zu hypodermatischen Injectionen wegen seines Glyceringehaltes und hat wohl wenig Beifall gefunden.

Es folgt sodann ein alkoholisches Extract oder besser gesagt, das Harz des Mutterkorns, dessen Vorschrift von einem italienischen Apotheker Salli herrührt, der in Verbindung mit einem Arzte damit Versuche angestellt hat, und die nach seinen Angaben sehr gut ausgefallen sind. Die Darstellung besteht darin, das Mutterkorn mit Spiritus zu extrahiren, abzudampfen und den Rückstand mit Wasser auszuwaschen, so dass nur das Harz, der in Wasser unlösliche Theil, hinterbleibt. Es sind also gerade die toxisch wirkenden, von Anderen gänzlich verworfenen Bestandtheile und beweist dies, wie sich die Ansichten kreuzen, indem der eine sorgfältig das sammelt, was der andere dem Feuer übergiebt. Bei uns im deutschen Lande ist wohl nie etwas zu Gunsten dieses Präparats laut geworden.

(Fortsetzung im nächsten Heft.)

Spectralanalytische Reactionen.

Von C. H. Wolff-Blankenese.

Im Januarheft des Archiv der Pharmacie 1883, pag. 17 u. f. finden sich Mittheilungen von Karl Hock über von ihm gefundene interessante Absorptionsverhältnisse des Oleum Chamomillae aether., Ol. Absinthii und Millefolii, die obwohl verschieden gefärbt, gleiche Absorptionsspectra geben. Diesen Beobachtungen gegenüber möchte ich mir doch an dieser Stelle die Mittheilung erlauben, dass ich

---

1) Zur Vervollständigung der sehr dankenswerthen Mittheilung des Herrn Wolff ist noch zu bemerken, dass auch A. Meyer in dieser Zeitschrift 1878, Bd. 213, S. 413 Beobachtungen über die Absorptionsspectra von Brucin, Morphin, Strychnin, Veratrin und Santonin in Lösungen der concentrirten Säuren gab. Jede derartige Arbeit ist äusserst wünschenswerth, um baldmöglichst eine practische Verwerthung feststellen zu können, die bei ätherischen Oelen, wie Alkaloïden von Wichtigkeit sein wird. *Rdt.*

bereits im Jahre 1878 das betreffende spectroskopische Verhalten des blauen Kamillenöls beobachtet und nebst anderen spectroskopischen Notizen in der Pharmaceut. Zeitung No. 82. 1878 veröffentlicht habe.

Die genauen Messungen ergaben für die alkoholische Lösung des Kamillenöls für die drei Absorptionsmaxima im prismatischen Spectrum: a 31 B, B 23 C — C 8 D, C 60 D — D.

Desgleichen hat Karl Hock im Archiv der Pharmacie 1881. 19. pag. 358 Mittheilungen aus dem Laboratorium der Staatsapotheke zu Bern über Alkaloïdreactionen im Spectralapparate gemacht. Auch dieses Thema ist bereits früher in erschöpfender Weise von Alexander Poehl behandelt und zum Gegenstande seiner Inaugural-Dissertation über „Die Anwendung optischer Hülfsmittel bei der gerichtlich-chemischen Ermittelung von Pflanzengiften. St. Petersburg 1876 gemacht. Es finden sich daselbst pag. 10 — 31 das spectroskopische Verhalten sämmtlicher Alkaloïde, theilweise mit graphischer Darstellung der charakteristischen Absorptionscurven, in soweit dieselben mit Reagentien farbige Reactionen geben.

Ziegenbutter; wasserunlösliche Fettsäuren.

Von Dr. Carl Jehn in Geseke.

Seit dem Bekanntwerden der Hehner'schen Methode der Butteruntersuchung, welche bekanntlich darauf beruht, dass das reine Butterfett bedeutend weniger wasserunlöslicher Fettsäuren enthält als alle anderen Fette, die etwa zur Verfälschung der Butter dienen könnten, ist eine ganze Reihe von entsprechenden Untersuchungen veröffentlicht worden, die sich aber alle nur auf Kuhbutter bezogen. Ueber Ziegenbutter dagegen habe ich keine Angaben auffinden können.

Da es nicht unmöglich war, dass dieselbe im Gehalte an fraglichen Fettsäuren von der Kuhbutter differirte, habe ich ein paar Bestimmungen gemacht. Die Ziegenbutter wurde selbst dargestellt und das reine Butterfett auf die übliche Weise gewonnen.

Zur Untersuchung wurden je 5 g. reines Butterfett mit 2 g. KHO und 50 C.C. Alkohol verseift, die Lösung zur Syrupkonsistenz

verdampft, mit 100 C.C. H^2O wieder aufgenommen und dann mit 10 C.C. HCl die Fettsäuren abgeschieden. Dieselben wurden mit heissem H^2O sorgfältigst ausgewaschen und im Wasserbade zum konstanten Gewichte getrocknet.

5 g. Butterfett gaben:

	Wasserunlösl. Fettsäuren:
No. 1.	4,378 g. = 87,56 %.
- 2.	4,340 - = 86,80 -
- 3.	4,365 - = 87,30 -

Es scheint demnach, wenn man berechtigt ist, aus nur 3 Untersuchungen einen Schluss zu ziehen, dass die Ziegenbutter mit der Kuhbutter hinsichtlich des Gehaltes an wasserunlöslichen Fettsäuren übereinstimmt.

B. Monatsbericht.

Zum Nachweis der Aloë. — Neue Aloïnreactionen. — Zum Nachweis der Aloë empfiehlt A. Klunge als Resultat einer Reihe mit verschiedenen Sorten Aloë und mit Aloïn angestellter Versuche eine Reaction, die er die „Cupraloïnreaction" nannte.

Verdünnt man nämlich eine wässrige Aloëlösung resp. Aloïnlösung soweit, bis dieselbe nahezu farblos erscheint und setzt man eine geringe Menge Kupfersulfat oder Kupferchlorid hinzu, so nimmt die Flüssigkeit eine ziemlich intensiv gelbe Färbung an; nachdem hierdurch die Bildung von Cupraloïn angezeigt worden, giebt man ein wenig Chlornatrium oder Bromkalium und etwas Alkohol hinzu, worauf sich die Probe intensiv roth, oder, wenn sehr verdünnte Lösungen vorliegen, rosaviolett färbt. Statt Alkohol zuzusetzen, kann man die Probe auch schwach erwärmen, wobei dieselbe Farben reaction eintritt.

Die Cupraloïnreaction wird mit allen Aloësorten, sowohl mit deren ursprünglichen wässrigen Lösungen, als auch mit den Lösungen, welche aus dem Rückstande der Amylalkoholausschüttelung bereitet waren, erhalten; von Aloë barbados genügt $^1/_{5000}$, von Aloïn $^1/_{10000}$. Solche höchst verdünnte Lösungen sind vollständig farblos, werden aber sofort gelblich auf Zusatz einer Spur eines löslichen Kupfersalzes.

Eine weitere vom Verf. aufgefundene Reaction, die Erhitzung der Aloïn. resp. Aloësolution mit einem Körnchen Jodsäure, wodurch sich die Flüssigkeit, je nach ihrer Concentration, intensiv roth oder rosaviolett färbt, hat weniger Werth, weil sie nicht mit allen Sorten Aloë erhalten wird. *(Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. No. 2.)* *G. H.*

Zum Nachweis von Reismehl in Buchweizenmehl benutzte A. Lehn die Behandlung des fraglichen Mehles mit Kalilauge mit gutem Resultat.

Etwa 1,0 Mehl wurde mit 2,0 conc. Kalilauge und Wasser auf dem Wasserbade bis zur Kleisterbildung erwärmt, und dann mit Salzsäure versetzt. Bei Reismehl wurde der Kleister gelblich und mit Salzsäure weiss. Bei Buchweizen wurde der Kleister dunkelgrün und mit Salzsäure behandelt entstand eine rothe Färbung. Bei der Mischung wurde der Kleister stellenweise grün und gab mit Salzsäure fleischfarbige (rothe) Färbung.

Unter dem Mikroskop konnte ein Unterschied der betreffenden Stärkekörner nicht gefunden werden. *(Pharm. Centralh. No. 12.)*

G. H.

Zur Prüfung des Wismutsubnitrats. — Nach Hager lässt sich die Prüfung des Wismutsubnitrats auf eine Verunreinigung mit Arsen sehr schön noch durch den optischen Nachweis der Arsensäure ergänzen. Das Experiment beruht darauf, dass Ammoniumarseniat durch Hitze nicht in seine beiden Componenten zerlegt wird, dass es vielmehr eine elementare Zersetzung und eine Bräunung erfährt. Man übergiesst 1 g. des Wismutsubnitrats mit circa 3 bis 4 g. Aetzammon, erwärmt unter Schütteln bis auf 30 bis 40° C. und filtrirt; Ammoniumarseniat ist in kaltem Aetzammon schwer löslich, leicht aber in warmem. Von dem Filtrat giebt man 1 bis 2 Tropfen auf das äussere Drittel eines dünnen Objectglases und erhitzt unter Hinundherbewegen über einer kleinen Flamme, so lange Dämpfe sichtbar sind, also bis das vorhandene Ammoniumnitrat verdampft ist. Betrachtet man jetzt den Rückstand im durchfallenden Lichte, so ist bei Gegenwart von Arseniat eine bräunliche Farbe zu erkennen, welche nach starkem Erhitzen mitunter in den Rändern des Fleckes dunkelbraun erscheint. Unter dem Mikroskop findet man hier und da dunkle graue oder braune Massen ausgeschieden. Es genügt schon die mit blossem Auge erkennbare Färbung des Verdampfungsrückstandes, um auf Anwesenheit von Arseniat in entfernten Spuren schliessen zu können. *(Pharm. Centralh. No. 12.)*

G. H.

Ueber scheinbar fremde Farbe beim grünen Kaffee. — Aus dem Umstande, dass grüner Kaffee oftmals Wasser intensiv grün färbt, wird gewöhnlich auf eine künstliche Färbung desselben

geschlossen. Es ist dies indess in vielen Fällen nicht richtig, wie J. Nessler beobachtet hat.

Von sechs verschiedenen Proben wenig grünen und sechs Proben gelben Kaffees wurde je ein Theil mit destillirtem und ein anderer Theil mit Brunnenwasser übergossen und 24 Stunden stehen gelassen. Die Auszüge mit destillirtem Wasser waren alle braun, die mit Brunnenwasser waren bei allen grünen und bei zwei Proben gelben Kaffees intensiv grün. Durch Uebergiessen der Kaffeeproben mit verdünntem Kalkwasser erhielt man bei allen Sorten, den grünen wie den gelben, schön grüne Flüssigkeiten. Es bildet sich offenbar Viridinsäure, wenn ein Wasser kalkhaltig ist (während dies bei destillirtem Wasser nicht der Fall ist), und man darf deshalb die grünen Kaffeesorten nicht ohne Weiteres für gefärbt ansehen. Bekanntlich werden ausser Wasser, welches gelösten kohlensauren Kalk enthält, auch noch viele andere schwach alkalisch reagirende Flüssigkeiten (verdünnte Natron-, Strontian-, Barytlösungen, auch Eiweiss) durch ganz hellgrüne Kaffeebohnen intensiv grün gefärbt. *(Chemiker-Zeit. No. 25.)* *G. H.*

Amerikanischer künstlicher Fettkäse. — In Nord-Amerika wird, wie früher schon im Archiv berichtet wurde, seit ein paar Jahren ein Kunstfettkäse bereitet aus einem Gemisch von ganz abgerahmter Milch und Buttermilch und nachherigem Zusatz von „Kunstrahm" (eine in einer eigenartig construirten Maschine hergestellte Emulsion von Magermilch und Oleomargarin) und in neuerer Zeit auch nach Deutschland importirt.

A. Langfurth untersuchte einen solchen Kunstkäse und fand, dass sich durch den sehr geringen Gehalt an flüchtigen Fettsäuren der amerikanische Käse von allen anderen Käsesorten auffallend unterscheidet. Eine grössere Probe Käse wurde mit Aether extrahirt, der Aether abdestillirt und das filtrirte Fett 24 Stunden im Luftbade bei 110° getrocknet. 2,5 g. dieses Fettes gaben nach dem Verseifen mit Alkohol und Kali bei der Destillation mit Schwefelsäure ein Destillat, welches genau 4,6 C.C. $^1/_{10}$ Normalnatron zur Neutralisation erforderte. Dagegen ergaben die in gleicher Weise behandelten Fette einer Anzahl guter Käse holländischen, englischen, französischen und schweizerischen Ursprungs ein Destillat, welches auf 2,5 g. Fett 14,4 bis 15,6 C.C. $^1/_{10}$ Normalnatron erforderte. Die Menge der flüchtigen Fettsäuren im Käsefett ist ziemlich constant, etwas geringer zeigt sie sich nur im Fett der Rindenschicht eines Käses. *(Repertor. anal. Chem. No. 6.)* *G. H.*

Höchster zulässiger Gehalt der antiseptischen Gaze an Carbolsäure. — Dr. Rupprecht macht darauf aufmerksam, dass die meisten der im Handel vorkommenden Sorten Carbolgaze so viel Carbolsäure enthalten, dass nicht selten, durch Carbolresorption von

der Haut aus, bei Operirten sehr unangenehme Vergiftungserscheinungen (Erbrechen, Collaps) eintreten. Bei einem fünfjährigen Kinde trat bei Verwendung von 5procentiger Carbolgaze der Tod ein. Eine 3procentige (für Kinder 1procentige) Carbolgaze reicht vollständig aus, den aseptischen Wundverlauf zu sichern. *(Pharm. Centralh. No. 12.)* *G. H.*

Verfälschung des Pfeffers. — Eine neue Verfälschung des gemahlenen Pfeffers findet nach Ch. Girard mittels gepulverter Olivenkerne statt. Streut man so verfälschten Pfeffer auf ein Gemisch aus gleichen Theilen Glycerin und Wasser, so sinken Olivenkerne unter, Pfeffer bleibt an der Oberfläche. *(Durch Chem. Zeit. No. 19.)* *G. H.*

Ueber die Prüfung des Olivenöls. — Von Dr. O. Bach. Wie alle bisher vorgeschlagenen Methoden zur Unterscheidung und Erkennung der einzelnen fetten Oele sowohl für sich, als auch namentlich in Mischungen unter einander, den Stempel der Unsicherheit an sich tragen, so hat auch die von J. König beobachtete Thatsache, „dass die in den Pflanzenfetten vorhandene Menge Glycerin eine viel geringere, als zur Bindung der Fettsäuren erforderlich ist, und dass der Gehalt an Oelsäure in den Pflanzenfetten wesentliche Verschiedenheiten zeigt“ zur Aufstellung eines sicheren Prüfungsverfahrens nicht geführt. Die von B. ausgeführten Bestimmungen des Glyceringehaltes in verschiedenen Olivenölen haben ergeben, dass der Gehalt an letzterem je nach der Art der Abstammung, sowie der Qualität des Oeles von 1,6 bis 4,68 Proc. schwanken kann. In gleicher Weise ergab auch die Bestimmung der Oelsäure, dass der Gehalt derselben in den verschiedenen Olivenölen von 45 bis 54 Proc. schwanken kann. Da andererseits aber z. B. das Baumwollensamenöl, welches wohl am meisten zur Fälschung des Olivenöls benutzt wird, 5 Proc. Glycerin und 59,5 Proc. Oelsäure enthält, so geht hervor, dass Beimengungen des letzteren zum Olivenöle mit Hilfe dieser scheinbar so exacten Methode nicht zu entdecken sind.

Der in Nachstehendem beschriebene Gang zur Untersuchung des Olivenöls gründet sich im Wesentlichen auf die Bestimmung des Schmelzpunktes der in dem Oele enthaltenen Fettsäuren und auf deren Löslichkeit in einem Gemische von Alkoholessigsäure.

Die zur Verfälschung des Olivenöls verwendeten Oele, auf deren Gegenwart bei der Prüfung des ersteren Rücksicht zu nehmen ist, sind folgende: Baumwollensamenöl (Cottonöl), Sesamöl, Erdnussöl (Arachisöl), Sonnenblumenöl, Rüböl und Ricinusöl. Der Nachweis der letztgenannten beiden Oele bot bisher keine Schwierigkeiten, da Rüböl leicht durch seinen Schwefelgehalt beim Verseifen in der Silberschale zu entdecken war und Ricinusöl sich durch seine Löslichkeit in Alkohol zu erkennen gab. In neuerer Zeit kommt jedoch ein aus den Pressrückständen des Olivenöls vermittels Schwefel-

kohlenstoff gewonnenes Product (Sulfuröl, Pulpaöl) in dem Handel vor, welches ebensowohl beim Verseifen die Schwefelreaction giebt, als auch mit dem Ricinusöle die Eigenschaft der Löslichkeit in Alkohol theilt. Eine Beimischung dieses Oels zu gewöhnlichem Olivenöle kann deshalb bei der Prüfung nach der gewöhnlichen Methode leicht Veranlassung zu Täuschung geben.

Bei der Prüfung eines Olivenöls verfährt man folgendermaassen:

Behufs allgemeiner Orientirung wird zunächst die sogenannte Elaïdinprobe vorgenommen. An diese schliesst sich die Prüfung mit Salpetersäure. Das zu untersuchende Oel (circa 5 C.C.) wird in einem Probirgläschen mit seinem gleichen Volumen Salpetersäure vom spec. Gew. 1,30 eine Minnte lang tüchtig geschüttelt, nach dieser Zeit hat das Oel folgende Farbe angenommen: Olivenöl blassgrün, Baumwollensamenöl gelbbraun, Sesamöl weiss, Sonnenblumenöl schmutzig weiss, Erdnussöl, Rüböl und Ricinusöl blassrosa. Sofort nach Beobachtung der Färbung wird das Probirglas in ein im vollen Sieden befindliches Wasserbad eingestellt und darin während 5 Minuten belassen. Hierbei zeigt sich, dass die Einwirkung der Salpetersäure auf Cottonöl und Sesamöl am heftigsten, bisweilen so heftig ist, dass ein Herausschleudern des Oeles aus dem Glase stattfindet. Nach Verlauf von 5 Minuten, nachdem das Probirglas aus dem Wasserbade genommen worden ist, zeigen sich folgende Farben: Olivenöl und Rüböl orangegelb, Ricinusöl goldgelb, Sonnenblumenöl rothgelb, Sesamöl und Erdnussöl braungelb, Cottonöl rothbraun.

Nach 12- bis 18stündigem Stehen bei circa 15^0 sind Olivenöl, Rüböl und Erdnussöl fest erstarrt, Sonnenblumenöl, Ricinusöl und Cottonöl salbenartig (schmierig) geworden, Sesamöl vollkommen flüssig geblieben. Mischungen von Olivenöl mit geringen Mengen von Cottonöl und Sesamöl kennzeichnen sich dadurch, dass anfänglich zwar die ganze Masse, obschon dunkler gefärbt, als reines Olivenöl erstarrt, dass sich aber nach 24 beziehungsweise 36 Stunden auf der Oberfläche der fest erstarrten Masse ein braunes Oel abscheidet, während die untere Schicht nunmehr die gelbe Farbe des reinen Olivenöls zeigt. Die Gegenwart von Rosmarinöl, wie solches in denaturirten Oelen gewöhnlich vorkommt, übt bei der Schüttlung mit kalter Salpetersäure keinen Einfluss aus. Nach dem Erhitzen ertheilt sie aber dem Oele eine allerdings nur geringe dunklere Färbung. Mit Lauge denaturirte Oele verhalten sich ganz so, wie reine.

Behufs Bestimmung des Schmelzpunktes der Fettsäuren werden 10 g. Oel mit 5 g. Kalihydrat unter Zusatz von etwas Wasser und Alkohol auf dem Wasserbade verseift. Nach vollständiger Verjagung des Alkohols wird die verbliebene Seife in heissem Wasser gelöst und aus der klaren Lösung durch Zusatz von Salzsäure die

Fettsäuren abgeschieden. Wenn letztere nach fortgesetztem Erhitzen auf der Salzlösung als vollkommen klares Oel schwimmen, wird ein Theil der Oelschicht in ein enges, dünnwandiges Probirgläschen gebracht und darin erstarren gelassen. Die Bestimmung des Schmelz- beziehentlich Erstarrungspunktes geschieht, indem man das die Fettmasse enthaltende Probirgläschen in ein mit Wasser gefülltes Becherglas, welches vermittelst einer kleinen Flamme erwärmt wird, einstellt und mit Hilfe eines in die Fettsäuren eingetauchten Thermometers, welches während der Beobachtung sanft hin und her bewegt wird, genau den Punkt beobachtet, wo die ganze Masse vollkommen klar wird, und den, wo sich um das Quecksilbergefäss anfangen Wolken zu bilden. Es hat sich nun gezeigt, dass die aus reinem Olivenöle entstammenden Säuren, unbeschadet der Abstammung des ersteren, zwischen 26,5° und 28,5° schmelzen und nicht niedriger als 22° erstarren. Die zur Verfälschung des Olivenöls angewendeten Oele zeigen bezüglich des Schmelzpunktes ihrer Fettsäuren ganz wesentliche Abweichungen von ersterem. Die Schmelz- beziehentlich Erstarrungspunkte der Säuren von Cottonöl, Sesamöl und Erdnussöl liegen bedeutend höher, und die von Sonnenblumenöl, Rüböl und Ricinusöl liegen wesentlich niedriger, als die der Säuren des Olivenöls. Die Fettsäuren von

Cottonöl . .	schmelzen	bei	38,0°	und	erstarren	bei 35°,
Sesamöl . .	-	-	35,0°,	-	-	- 32,5°,
Erdnussöl . .	-	-	33,0°	-	-	- 31,0°,
Sonnenblumenöl	-	-	23,0°	-	-	- 17,0°,
Rüböl . . .	-	-	20,7°	-	-	- 15,0°,
Ricinusöl . .	-	-	13,0°	-	-	- 2,0°.

Obige Zahlen weichen von den bei Olivenöl erhaltenen Daten so weit ab, dass sich mit Hilfe der Schmelzpunktbestimmung sehr gut Verfälschungen von dem Umfange, wie solche im Handel vorkommen, nachweisen lassen, denn ein Gallipoli-Olivenöl, mit 20 Proc. Sonnenblumenöl versetzt, schmilzt schon bei 24° und erstarrt erst bei 18°.[1] Ein Nizzaöl, mit 20 Proc. Cottonöl vermengt, schmilzt erst bei 31,5° und erstarrt schon bei 28°. Ein Gallipoliöl, mit $33\frac{1}{3}$ Proc. Rüböl versetzt, schmilzt schon bei 23,5° und erstarrt erst bei 16,5°. Mit 50 Proc. Rüböl versetzt, findet schon bei 20° Schmelzung und erst bei 13,5° Erstarrung statt etc.

Zur Prüfung der Löslichkeit der Fettsäuren in Alkohol-Essigsäure benutzt man die von David zur Bestimmung der Stearinsäure vorgeschlagene Methode.

Das Princip der letzteren beruht darauf, dass, wenn man in eine alkoholische Lösung von Oleïnsäure tropfenweise Essigsäure giesst, ein Moment kommt, in welchem sich die Oelsäure vollkommen ausscheidet, dass aber Stearinsäure, welche in einem Gemenge

1) Es sind stets die Fettsäuren zu verstehen.

von Alkohol und Essigsäure unlöslich ist, auch unlöslich bleibt, wenn das Gemenge Oleïnsäure enthält. Man hat deshalb, um die beregte Methode zur Prüfung der Olivenöls anwenden zu können, folgende Manipulationen vorzunehmen: In einer Flasche mischt man gleiche Theile Eisessig und Wasser zusammen. Ferner bringt man in eine kleine, in $^1/_{10}$ C.C. getheilte Röhre: 1 C.C. reine Oelsäure, 3 C.C. Alkohol von 95 Proc. und 2 C.C. Essigsäure. Hierbei darf sich nichts ausscheiden; setzt man aber noch $^1/_{10}$ C.C. Essigsäure zu, so beginnt die Trübung, und wenn auf dem Gemenge von Alkohol und Essigsäure 1 C.C. Oleïnsäure (oder anfänglich mehr) schwimmt, ist die Flüssigkeit zur Anwendung fertig. Ist dies nicht der Fall, so variirt man die Verhältnisse, bis man dahin gelangt, dass durch Zusatz von $^1/_{10}$ C.C. Essigsäure vollständige Ausscheidung stattfindet. Ist dies erreicht, so mengt man Alkohol und Essigsäure in den durch diesen vorläufigen Versuch festgestellten Verhältnissen, z. B. 300 Alkohol und 225 Essigsäure. Zur Alkohol-Essigsäure setzt man dann 1 bis 2 g. Stearinsäure und benutzt zum Versuche die überstehende klare Lösung. Von dem zu prüfenden Oele (Säuren) giebt man nun zunächst 1 C.C. in die Röhre, fügt 15 C.C. Alkohol-Essigsäure hinzu, schüttelt tüchtig um und lässt das Ganze bei 15° ruhig stehen. Ist das Olivenöl rein, so löst sich dasselbe vollkommen klar auf und die Lösung behält diese Eigenschaft auch bei. Baumwollensamenöl ist unlöslich. Die durch gelindes Erwärmen erhaltene Lösung erstarrt bei 15° zu einer weissen Gallerte. Aehnlich verhält sich Sesamöl und Erdnussöl. Sonnenblumenöl löst sich, scheidet aber bei 15° einen körnigen Niederschlag aus. Rüböl ist vollkommen unlöslich und schwimmt als Oelschicht auf der Oberfläche. Ricinusöl ist dagegen genau wie Olivenöl klar löslich und kann deshalb mittels dieser Methode im Olivenöle nicht nachgewiesen werden. Zur Erkennung desselben dient neben der directen Prüfung des Oels mit Alkohol die Bestimmung des Schmelzpunktes des Säuren. Olivenöl mit 25 Proc. Cottonöl scheidet körnigen Niederschlag ab, ebenso bei einem Zusatze von 25 Proc. Sesamöl. Geringere Zusätze lassen sich mit Hilfe dieser Methode aber nicht erkennen. Bei Rübölzumischung ist die Grenze der Erkennbarkeit erst 50 Proc., dann erst scheidet sich auf der Alkohollösung das Oel vollkommen aus. Die erhebliche Erniedrigung des Schmelzpunktes der Fettsäuren im Vereine mit der Schwefelreaction und der Unlöslichkeit des Oels in Alkohol bietet aber auch hier ein Mittel zur Erkennung geringerer Quantitäten in einem Olivenöle. *(Chemiker-Zeit. No. 24.)* *G. H.*

Zur Prüfung von Chininpillen empfiehlt Henry B. Parsons im Märzheft der „Amerikanisch-Pharmaceutischen Rundschau und Zeitung" eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Chinins in gelatinirten, überzuckerten oder comprimirten Chininpillen, mit wel-

cher er stets sehr befriedigende Resultate erzielt haben will und welche darin besteht, dass er eine Quantität von je 10 Pillen in einem Porzellanmörser mit 3 bis 5 cm. kaltem destillirtem Wasser aufweicht und zu der mit dem Pistill gleichmässig zerriebenen Masse 2 Gramm frisch dargestelltes pulverförmiges Calciumhydrat mischt und auf dem Wasserbade austrocknet. Die trockene zu Pulver zerriebene Masse soll dann in einem Tollens'schen Extractionsapparat (Zeitschrift für analyt. Chemie 1878, S. 320) oder einem kleinen flachbodigen Kölbchen mit Aether vollständig erschöpft, die erhaltene Lösung in kleiner tarirter Schaale abgedunstet und etwa 1 Stunde bei + 125° C. getrocknet werden. Das erhaltene Gewicht repräsentirt dann die in den zur Untersuchung gezogenen Pillen enthaltene Quantität wasserfreien Chinins ($C^{20}H^{24}N^{2}O^{2}$).

Die vorstehend empfohlene Methode kann nur als eine Modification des bekannten älteren Verfahrens zur Bestimmung des Chinins in Chininpräparaten angesehen werden. Beide haben die Behandlung mit Aetzkalk gemeinsam und während die ältere die Extraction des Chinins mit Chloroform vorschreibt, empfiehlt die obige, Aether zu verwenden. Der Verfasser betont jedoch, dass bei solchen Pillen, zu deren Herstellung Glycose verwendet worden sei, welche letztere bei Behandlung mit Kalkhydrat in Chloroform theilweise lösliche Producte ergäbe, die Chloroform-Extraction nicht geeignet sei, während Aether nur das Chinin löse. *P.*

Zur Kenntniss der Fäulnissalkaloïde. — Professor Dr. L. Brieger theilt in der Zeitschrift für physiologische Chemie VII., 3 mit, dass er, da die Frage nach der Entstehung der Fäulnissalkaloïde (Ptomaïne) ein allgemeines Interesse für die Pathologie besitze, seit langer Zeit bemüht sei, die Ursache der Entstehung der so vielfach beobachteten giftigen Alkaloïde aus Eiweiss oder anderen Bestandtheilen des Protoplasmas zu ermitteln. Auch er habe in dem Neurin und dem Eiweiss Substanzen gefunden, welche unter gewissen Bedingungen, die auch für die Verhältnisse des Thierkörpers zuträfen, giftige Producte bilden. Er habe ferner auch die Erfahrung gemacht, dass bei der Fäulniss von Eiweiss giftige Substanzen nur im ersten Stadium der Fäulniss sich vorfänden und mit dem Weiterfortschreiten derselben wieder verschwänden. Er sei bei diesen seinen Versuchen sehr bald auf die Umwandlungsproducte der Eiweisskörper, auf die Peptone, aufmerksam geworden und habe gefunden, dass Pepton, welches er aus 200 g. nassem Fibrin durch 24 Stunden lange Einwirkung von Magensaft bei Bluttemperatur hergestellt und welches fäulnissfrei gewesen und weder Indol, noch Phenole oder aromatische Oxysäuren enthalten habe, nachdem er es rasch bis zur Syrupsconsistenz eingedampft und nun mit Aethylalkohol gekocht, dann den nach dem Verdunsten desselben verbleibenden Rückstand mit Amylalkohol längere Zeit digerirt habe, — an diesen letzteren eine beim

Abdampfen amorphe, braune Substanz abgegeben hätte, welche auf Frösche schon in sehr geringen Mengen giftige Wirkung zeige. Er empfiehlt zur Reinigung dieses giftigen Extractes die Behandlung mit neutraler Bleiacetatlösung, Filtration, Entfernung des Blei aus dem Filtrat mittelst Schwefelwasserstoff, wiederholtes Ausschütteln mit Aether, Eindampfen, nochmaliges Ausziehen mit Amylalkohol, Eindampfen und Aufnehmen des Rückstandes mit Wasser und Filtriren. Die entfärbte wässerige Lösung enthalte nun die giftige Substanz. Sie gehe sowohl aus saurer, wie aus alkalischer Lösung in Amylalkohol über, jedoch in der Kälte schwieriger als beim Erwärmen; sie sei leicht löslich in Wasser, aber absolut unlöslich in Aether, Benzol, Chloroform. Sie zeige eine grosse Widerstandsfähigkeit, denn weder Kochen, noch langes Durchleiten von Schwefelwasserstoff, noch starke Alkalien vermögen sie zu verändern.

Gegen die gebräuchlichsten Alkaloïdreagentien verhalte sie sich folgend: mit Phosphormolybdänsäure und Phosphorwolframsäure entstehe ein voluminöser weisser Niederschlag, mit Tanninlösung eine dunkle Färbung; Kalium-Cadmiumjodid, sowie Kalium-Quecksilberjodid gäben einen compakten gelben, Cadmium-Wismuthjodid einen rothen Niederschlag. Goldchlorid und Quecksilberchlorid gäben ebenfalls Niederschläge, Platinchlorid aber nicht. Jodhaltige Jodwasserstoffsäure, sowie Jodlösungen, gäben braune Niederschläge. Mit Ferridcyankalium und Eisenchlorid entstehe blaue Färbung. Sehr charakteristisch sei das Verhalten der giftigen Substanz gegen das Millon'sche Reagens (1 Thl. Quecksilber, 1 Thl. kalte rauchende Salpetersäure; zur Lösung 2 Thl. destill. Wasser); es entstehe damit ein weisser Niederschlag, der beim Kochen intensiv roth werde und dadurch beweise, dass die Lösung ein hydroxylirtes oder amidirtes Benzolderivat enthalte.

Wenige Tropfen dieser verdünnten wässerigen Lösung hätten genügt, Frösche innerhalb 15 Minuten, eine subcutane Injection von 2 g. kräftige Kaninchen innerhalb kürzester Zeit zu tödten. — Dieselbe toxische Substanz werde auch aus gefaultem Fibrin, Caseïn, Gehirnsubstanz, Leber, Muskelfleisch gebildet. *P.*

Prüfung von Succus Liquiritiae für pharmaceutische und technische Zwecke. — Die Untersuchung des Succus Liquiritiae richtet sich nach Prof. C. L. Diehl in Louisville bekanntlich auf die Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes, auf die Quantität und Art der in Wasser löslichen Substanzen, sowie auf die Menge des in Wasser unlöslichen Rückstandes. Die Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes und die Lösung des Extractes in kaltem Wasser bieten keine Schwierigkeiten, dieselben treten erst ein bei der nöthig werdenden Filtration der Lösung. Dieselbe geht in der Regel so langsam von statten, dass inzwischen Gährung und Schimmelbildung eintritt, so dass das Prüfungsresultat offenbar an Zuverlässigkeit ver-

liert. Der Verfasser hatte früher, theils um das Gummi zu entfernen, theils um durch eine einzelne Fällung sogleich ein möglichst reines Glycyrrhizin zu erhalten, das Filtrat mit Alkohol behandelt und dabei gefunden, dass diese alkoholische Lösung sehr leicht filtrirte. Er kam nun auf den Gedanken, da ein verdünnter Alkohol (2 : 1 Wasser), die löslichen Bestandtheile des Succus Liquiritiae zweifellos in Lösung nimmt, den Alkohol nicht nach, sondern schon vor der Filtration dem wässerigen Extractauszug zuzusetzen und empfiehlt nun auf Grund der erhaltenen befriedigenden Resultate, die Prüfung in folgender Weise zu unternehmen:

I. 1 g. Succus Liquiritiae wird bei wässeriger Wärme so lange getrocknet, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfindet. Der Gewichtsverlust ist gleich dem Feuchtigkeitsgehalt.

II. 10 g. des Succus werden in 1 Flasche mit 100 g. destillirtem Wasser bis zum vollständigen Zerfallen der Probe digerirt, nach dem Erkalten werden 200 g. Alkohol vorsichtig darauf gegossen und die Flasche gut geschlossen und tüchtig geschüttelt. Diese Manipulation bezweckt die gleichförmige Abscheidung des Niederschlages, welcher sich sonst leicht an die Seiten der Flasche setzt. Nach mehrstündigem Stehen unter gelegentlichem Umschütteln wird die Mixtur durch ein genügend grosses, doppeltes Filter filtrirt und der Niederschlag, nachdem alle Flüssigkeit abgetropft ist, auf dem Filter mittelst einer Mischung von 2 Theilen Alkohol und einem Theil Wasser so lange gewaschen, bis das Filtrat farblos ist.

III. Man lässt sodann den auf dem Filter befindlichen Rückstand an der Luft trocknen und erschöpft denselben alsdann solange mit destillirtem Wasser, bis das Filtrat farblos ist. Das erhaltene wässrige Filtrat wird sodann bis auf ein geringes Maass eingedampft und dieses in eine kleine tarirte Porzellanschale übertragen. Die grössere Schale mag mit möglichst wenig warmem destillirten Wasser gewaschen und die erhaltene Lösung zum Inhalte der kleinen Schale gethan werden, deren Inhalt wird sodann bei mässiger Wärme zur Trockne eingedampft und der Rückstand als gummöse Substanz in Rechnung gestellt.

IV. Der unter III. auf dem Filter hinterbliebene Rückstand wird ebenfalls bei mässiger Wärme so lange getrocknet, bis kein Gewichtsverlust mehr stattfindet, und wird sodann unter Benutzung des äusseren Filters als Gegentara für das innere gewogen und als unlösliche Substanz in Rechnung gestellt.

V. Das unter II. erhaltene alkoholische Filtrat wird bei mässiger Wärme zur Syrupsconsistenz eingedampft, der Rückstand sodann in Wasser gelöst, mit dem er stets eine vollkommen klare Lösung giebt. Sodann wird verdünnte Schwefelsäure so lange zugesetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Dieser, bestehend aus Glycyrrhizin, wird mit Wasser gewaschen und an der Luft trocknen gelassen und sodann in starkem Alkohol gelöst; dabei hinterbleibt

ein schwarzer, ungefähr 15 Procent des Glycyrrhizins betragender Rückstand, welchem jeder süsse Geschmack abgeht, welcher aber in Ammoniak-Flüssigkeit lösbar ist. Die alkoholische Lösung des Glycyrrhizins wird nunmehr filtrirt und das Filter mit starkem Alkohol gewaschen. Das ganze Filtrat wird dann zur Trockne verdampft, der Rückstand in einer geringen Quantität Ammoniak-Flüssigkeit gelöst, in einer tarirten Porzellanschale zur Trockne verdampft und dessen Gewicht als Ammoniak-Glycyrrhizin in Rechnung gestellt.

VI. Das unter V. erhaltene schwefelsaure Filtrat wird mit Natriumhydrat-Lösung neutralisirt, auf ein bestimmtes Volumen gebracht und mittelst Fehling's Normal-Lösung der Gehalt an Glucose volumetrisch festgestellt.

VII. Durch Addition der Quantitäten von Wasser (I.), von gummösen Substanzen (III.), von unlöslichen Substanzen (IV.), von Ammoniak-Glycyrrhizin (V.), und von Glucose (VI.) und durch Subtraction der erhaltenen Summe von dem ursprünglichen Gewicht der in Untersuchung genommenen Probe erhält man das Gewicht der anderen in Wasser löslichen Substanzen, welche als Extractivstoffe in Rechnung gestellt werden mögen.

VIII. Die Summe der in dem Extracte enthaltenen Quantitäten gummöser Substanzen (III.), von Ammoniak-Glycyrrhizin (V.), von Glucose (VI.) und von Extractivstoffen (VII.) mag als die Gesammtmenge der in Wasser löslichen Substanzen angenommen werden.

Nachstehend eine Zusammenstellung der Resultate, gewonnen unter Zusatz des Alkohols vor der Filtration (neue Methode) und unter Zusatz des Alkohols nach der Filtration (alte Methode.)

100 Theile Süssholzextract-Pasta enthielten:	Untersucht nach der neuen Methode		Untersucht nach der alten Methode	
Wasser		20,20		20,20
Gummöse Substanzen	15,35		14,62	
Ammoniak-Glycyrrhizin	15.25		13.90	
Zucker	6,42		6,25	
Extraktivstoffe	37,48		38,83	
In Wasser lösliche Substanzen		74.50		73,60
Unlösliche Substanzen		5,30		6,20
		100,00		100,00

(Amerik. pharmaceut. Rundschau.) *P.*

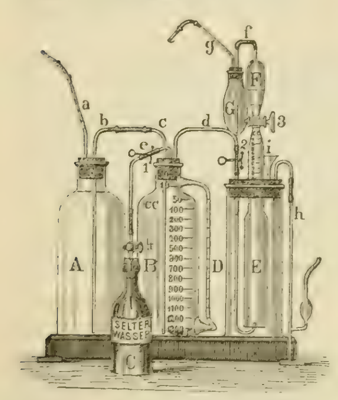
Apparat zur volumetrischen Bestimmung fremder Luft in der Kohlensäure von J. Sohnke. — Es ist für die Mineralwasser-Fabrikanten von grosser Wichtigkeit, die zur Darstellung

kohlensaurer Wasser verwendete Kohlensäure leicht, schnell und für die Praxis ausreichend genau auf den Gehalt an fremder Luft untersuchen zu können.

Ein kohlensaures Wasser, welches z. B. auf je 100 C.C. des in ihm enthaltenen Kohlensäuregases 3 — 5 C.C. Luft enthält, übt bekanntlich einen weit grössern Druck auf die Gefässwandungen und den Kork aus, als luftfreies, wodurch nicht unbedeutende Verluste an Bruch und Leckage entstehen. Beim Oeffnen einer Flasche solchen Wassers wird ein oft nicht unbedeutender Theil desselben herausgeschleudert und der Rest verliert seine Kohlensäure binnen wenigen Minuten.

Der Gehalt an fremder Luft in der Kohlensäure dürfte bei eisenhaltigen Mineralwässern nicht mehr als $^1/_{10}$ Proc., bei den übrigen kohlensauren Mineralwässern nicht über 1 Proc. betragen.

Der nachstehend beschriebene Apparat dient zur volumetrischen Bestimmung der der Kohlensäure beigemengten Luft und lässt diese Bestimmung aus jedem für die Mineralwasserfabrikation gebräuchlichen Apparate zu.



A und B sind Literflaschen, die mittelst der Röhren b und c bis zum Boden verbunden sind. Das Rohr a in A geht eben durch den Kork und dient zum Blasen. Flasche B, vom Kork ab in je 100 C.C. eingetheilt und zum genauen Ablesen mit einer gleichfalls getheilten Wasserstandsröhre versehen, ist durch Rohr d, das eben durch den Kork geht, zweimal rechtwinkelig umgebogen ist, durch den Hahn 2 unterbrochen wird und als Gasentbindungsrohr unter der Glocke E mündet, mit dem Cylinder D verbunden, ausserdem durch das zweimal rechtwinkelig gebogene Rohr e, das gleichfalls nur eben durch den Kork reicht und durch den Hahn 1 unterbrochen wird, mit einem Selterheberhahne 4 verbunden, der in den Kork einer Flasche Selterswasser eingebohrt werden kann. Die Glocke E hängt frei mittelst getheilten Korkes im Cylinder D, ist nach oben verengert, mit einem Hahne 3 versehen, von diesem herab in je 1 C.C. getheilt. Ueber dem Hahne erweitert sich dieselbe wieder zu dem Raume F, der mittelst Rohr f bis zum Boden mit dem Kochfläschchen G verbunden ist, an letzterem ist noch das Blaserohr g angefügt. i ist ein Trichter, h ein Heberrohr zum bequemen Füllen oder Entleeren des Cylinders D.

Zum Gebrauche des Apparates wird die Flasche A zu $^1/_{10}$, Flasche B vollständig mit einer 10 proc. Bittersalz- oder Chlorcalciumlösung

gefüllt, der Cylinder D zu $^1/_2$ — $^2/_3$ mit einer 5 — 10 proc. Aetznatronlösung, und die Rohrleitungen e und d von atmosphärischer Luft befreit, indem man längere Zeit bei e reine Kohlensäure einleitet und diese wiederholt durch Blasen an Rohr a, während Hahn 1 geschlossen, die Hähne 2 und 3 aber geöffnet sind, aus B durch E wieder austreibt. Zweckmässig ist es, bis zur völligen Entluftung des Apparates nur soviel Natronlauge in den Cylinder D zu geben, dass das Rohr d an seinem Ende nur wenig davon überragt wird.

Zur Untersuchung verbindet man das freie Ende des Rohres e durch einen Schlauch mit dem Kohlensäurebehälter, während schon Kohlensäure durchströmt oder mit einem Selterheber, durch den eine Flasche Mineralwasser bereits angebohrt war; hierauf öffnet man Hahn 1 und sehr langsam den Selterheber-Hahn. Die zu untersuchende Luft tritt durch Rohr e nach Flasche B, treibt deren Inhalt nach Flasche A und kann in B in je 100 C. C. abgelesen werden.

Durch Ansaugen bei g hebt man nun die Lauge aus Cylinder D, während Hahn 3 geöffnet, in die Glocke E, bis Raum F und Fläschchen G damit angefüllt sind und schliesst Hahn 3.

Sobald man Hahn 2 öffnet, Hahn 1 schliesst und bei a einbläst, tritt die Luft aus B unter die Glocke E und wird die Kohlensäure derselben sehr schnell verschluckt, sobald man Hahn 3 so wenig öffnet, dass eben ein langsamer Strom Lauge aus F und G an den Wänden nach E herabrinnen kann. Der nicht verschluckte Antheil wird in einzelnen C.C. abgelesen, hiervon bei jedem neuen Versuch der Rauminhalt des Selterhebers nebst Schlauch und Rohr bis zum Hahne 1 abgezogen und der Rest durch die Anzahl von 100 C.C. aus B entnommener Luft dividirt, um den Procentgehalt an Nichtkohlensäure zu erfahren.

Der Apparat wird von der Glasinstrumentenfabrik von Alt. Eberhardt & Jaeger in Ilmenau i. Th. complet zum Preise von 25 Mark geliefert. *(Correspondenzblatt des Ver. deutscher Min.-Wasser-Fabrikanten.)* *P.*

Ueber vegetabilische Alkaloïde und die Methoden ihrer Abscheidung hielt Math. Hay vor dem nordenglischen Apothekerverein in Edinburg einen Vortrag, der als eine übersichtliche Zusammenstellung der Gewinnungsmethoden der Alkaloïde wichtig ist, da man manchmal in den Fall kommen kann, eine neue Droge auf etwaigen Alkaloïdgehalt zu untersuchen. Die ausführlich behandelten Eigenschaften, Lösungsverhältnisse und Zersetzungen der Alkaloïde übergehend kommen wir zu der Frage, ob die an irgend einer Pflanze beobachtete Wirkung einem Alkaloïd zuzuschreiben ist oder sonst einem wirksamen Princip; durch physiologische Versuche mit den Pflanzenauszügen an Thieren lässt sich schon meist ein Schluss auf den Charakter des wirksamen Bestandtheiles ziehen;

in Pflanzen, die auf das Nervensystem wirken, Tetanus, Paralyse oder Narkose hervorrufen, darf man mit ziemlicher Sicherheit auf ein Alkaloïd schliessen, während Einwirkung auf das Muskelsystem ein neutrales Princip anzeigt, sowie in der Regel alle einfach bitter schmeckenden, tonisch wirkenden Pflanzen ebenfalls ein neutrales Princip enthalten; auch in abführend, brechenerregend oder rein adstringirend wirkenden Mitteln findet sich selten ein Alkaloïd, sondern meist ein neutrales Princip oder ein Harz.

Bei der Isolirung des Alkaloïds ist die Beobachtung der Löslichkeitsverhältnisse der begleitenden Körper sehr wichtig, da es besonders darauf ankommt, ein Lösungsmittel zur Extraktion anzuwenden, das von den fremden Körpern möglichst wenige aufnimmt, oder nur solche, die sich leicht vom Alkaloïd trennen lassen. Aus dem mit Wasser oder Weingeist mit oder ohne Säurezusatz hergestellten Auszug lässt sich das Alkaloïd entweder durch Fällung aus dem ursprünglichen Auszug oder durch Lösung aus dem eingedickten Extract isoliren. Immerhin ist es ein Vortheil, vorher einen Theil der anderen organischen Körper zu entfernen, am besten durch basisch essigsaures Bleioxyd, das mit dem Alkaloïd keine Verbindung eingeht, dagegen organische Säuren, Glykoside, Eiweisskörper, Stärke, Gummi und Farbstoff ausfällt; das Filtrat versetzt man zur Ausfällung von Dextrin und Zucker mit Ammoniak, filtrirt, fällt überschüssiges Blei durch Schwefelsäure und hat nun das Filtrat rein genug, um daraus das Alkaloïd zu fällen oder auszuschütteln.

Als Fällungsmittel dient, wenn das Alkaloïd in Wasser unlöslich ist, ein Alkali oder ein Alkalicarbonat, im andern Falle eines jener zahlreichen Salze und Säuren, die mit sämmtlichen Alkaloïden Niederschläge geben. Zu letzteren Fällungsmitteln gehören:

1) einfache organische Säuren, wie Gerbsäure und Pikrinsäure,

2) zusammengesetzte anorganische Säuren, Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure und Phosphorantimonsäure;

3) Chloride von Schwermetallen, von Platin, Gold, Iridium, Palladium;

4) manche Doppeljodide, wie Quecksilber-, Wismuth- und Cadmiumjodidkalium.

Die Fällung geschieht in den meisten Fällen am zweckmässigsten in saurer Lösung.

Die Methoden der Abscheidung der Alkaloïde mittelst eines Lösungsmittels beruhen darauf, dass aus alkalischer Lösung das Alkaloïd durch Aether, Chloroform, Benzol, Amylalkohol, Petroleumäther und ähnliche Körper aufgenommen werden kann, dagegen nicht aus saurer Lösung. Vorerst wird das saure wässrige Extract mit Soda neutralisirt, zur Trockne verdampft, aus dem Rückstand durch absoluten Alkohol das Alkaloïd gelöst unter Zurücklassung von Eiweiss und andern Stoffen.

Das alkoholische Filtrat wird wieder mit Soda gesättigt, eingetrocknet, der Rückstand in Wasser gelöst und nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure zur Entfernung von Fett und Harz mit Aether geschüttelt; schliesslich nimmt man aus der alkalischen Lösung das reine Alkaloïd durch Aether auf. Sind mehrere Alkaloïde von einander zu trennen, so geschieht dies unter Benutzung des verschiedenartigen Verhaltens gegen die allgemeinen Lösungsmittel. *(The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 662 und 664. p. 719 und 758.)* *M.*

Zum Nachweis von Strontian durch chromsaures Kali. Aehnlich, wie die verschiedene Löslichkeit der schwefelsauren Salze von Baryum, Strontium und Calcium einen Weg zur Trennung der drei Metalle bietet, verhält es sich auch mit deren chromsauren Salzen. Baryumchromat ist unlöslich, Calciumchromat löslich in Wasser, während Strontiumchromat die Mitte einhält und nur unter gewissen Bedingungen ein scharfes Verhalten zeigt. Speciell über die Löslichkeit des Strontiumchromates und zu dem Zwecke, dessen Verhalten zu scharfer Trennung zu benutzen, stellte Ransom Versuche an, die folgendes ergeben:

1) Gelöste Strontiumsalze können nachgewiesen werden durch neutrales Kaliumchromat und Erwärmen, vorausgesetzt, dass die Lösung mindestens 0,5 Proc. Strontiumsalz enthält;

2) freie Essigsäure verhindert die Fällung besonders in der Kälte;

3) Neutralisation der Essigsäure ändert nichts an diesem Verhalten;

4) bei der gewöhnlichen Methode, die drei Metalle Baryum, Strontium und Calcium nachzuweisen, ist ein Ueberschuss freier Essigsäure beim Auflösen der Carbonate zu vermeiden, da die Essigsäure die Fällung von Strontiumchromat verhindert. *(Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 658. pag. 626.)* *M.*

Asbest zum Filtriren zu präpariren, giebt Casamajor, angeregt durch die häufigen Klagen über ungenügende Leistungen der Asbestfilter, nähere Anleitung, aus der zunächst hervorgeht, dass schon die Wahl des Roh-Asbestes wichtig und der als australischer im Handel bezeichnete gegen Säuren am widerstandsfähigsten ist. Der Asbest wird durch ein grobes Drahtsieb gerieben, der durchfallende Theil auf einem feinen Sieb durch aufströmendes Wasser von den feinsten Partikelchen getrennt, der zurückbleibende Asbestbrei im Becherglas mit starker Salzsäure ausgekocht, auf dem Trichter mit durchlöchertem Platinconus mit Wasser ausgewaschen und nach dem Trocknen in der Porzellanschale geglüht. *(Journ. Amer. Chem. Soc. — New Remedies. Vol. XII. No. 2. pag. 45.)* *M.*

Negerkaffee, ein auf Dominika gebräuchliches Ersatzmittel für Kaffee, besteht nach einer Mittheilung von Dr. Nichols aus den Samen von Cassia occidentalis, einer auf Dominika verbreiteten, „l'herbe puante", „café marron" und „wild coffee" genannten Pflanze, deren Kraut in der Volksheilkunde als wirksames Diureticum angewandt wird. Sowohl die gerösteten Bohnen, als der fertige Kaffee sollen im Aroma von arabischem Kaffee kaum zu unterscheiden sein und das massenhafte Vorkommen der Pflanze das Einsammeln der Samen in grösserem Maassstabe gestatten. *(Report on the Royal Gardens at Kew. — The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 655. pag. 566.)* *M.*

Angesäuerte Kochsalzlösung als Reagens auf Eiweiss und Pepton im Urin. — Mischt man einen eiweisshaltigen Urin mit einer gesättigten Kochsalzlösung, so zeigt sich keine Reaction, wohl aber, wenn die Kochsalzlösung mit einer Mineralsäure angesäuert ist. Auf dieses Verhalten gründet Wm. Roberts den Nachweiss von Eiweiss und findet als das beste Verhältniss eine Lösung von 1 Th. Kochsalz in $2^{1}/_{2}$ Th. Wasser, der 5 % verdünnte Salzsäure von 1,052 zugesetzt sind. Setzt man dem Harne vorsichtig sein gleiches Volumen Kochsalzlösung zu, so entsteht an der Berührungsfläche eine wolkige Zone, die durch weiteren Zusatz von eiweisshaltigem Harn oder Wasser wieder in Lösung gebracht wird, also nicht auf einer Coagulation beruht. Setzt man umgekehrt die Kochsalzlösung tropfenweise zum Harn, so verschwindet beim Umschütteln die Trübung wieder, bis sie nach Zusatz von mindestens dem gleichen Volumen Kochsalzlösung permanent bleibt. Die Reaction ist so empfindlich, wie die mit Salpetersäure, ist aber bei starkgefärbtem Urin, der durch Salpetersäure oft tiefer gefärbt wird, vorzuziehen; ferner wird durch die Salzlösung auch Pepton gefällt, durch Salpetersäure nicht. Wie im Urine von Patienten, die grössere Dosen harziger Substanzen, wie Copaivabalsam, genommen, Salpetersäure auch bei Abwesenheit von Eiweiss eine Trübung verursacht, die aber beim Erwärmen verschwindet, so lässt sich auch mit der Salzlösung diese Unterscheidung bewirken, indem die entstandene Trübung, wenn sie von Eiweiss herrührt, auf Zusatz von Harn im Ueberschuss verschwindet, dagegen permanent bleibt, wenn sie durch Copaivabalsam verursacht ist. *(The Lancet. — New Remedies. Vol. XII. No. 1. pag. 17.* *M.*

Gelsemin, das Alkaloïd von Gelsemium sempervirens, hat Gerrard in reinem Zustande, ebenso dessen Salze in krystallisirter Form dargestellt, nachdem bis jetzt nur das amorphe Alkaloïd bekannt war, für welches Sonnenschein die Zusammensetzung $C^{11}H^{19}NO^{2}$ angegeben hat. Nach den Arbeiten von Gerrard entspricht jedoch das Gelsemin der Formel $C^{12}H^{14}NO^{2}$, was auch durch die Zusammen-

setzung seiner Haloïdverbindungen, sowie des Platin- und Goldsalzes bestätigt wird. Zur Darstellung des Gelsemins wird nach Gerrard die wässerige Lösung des vom Harz befreiten weingeistigen Extractes der Wurzel mit überschüssigem Ammoniak versetzt, das Gelsemin zugleich mit der Gelseminsäure durch Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Salzsäure versetzt, bis die Fluorescenz verschwunden ist und alles salzsaure Gelsemin ausgefällt ist, das dann nach Entfernen des Aethers in Alkali aufgenommen und mit Chloroform oder Aether ausgeschüttelt wird. Die Ausbeute an salzsaurem Gelsemin beträgt 20,0 g. aus 12 Ko.

Unter den Reactionen des Gelsemins ist besonders die mit Schwefelsäure und Manganoxyd charakteristisch; in Schwefelsäure löst sich Gelsemin farblos auf; setzt man dann wenig Manganoxyd zu und rührt mit dem Glasstab um, so entsteht eine tief carmoisinrothe Färbung, die in grün übergeht und so deutlich ist, dass sie selbst in einer Lösung von 1 Millig. Gelsemin in 100,000 Millig. Schwefelsäure noch deutlich ist.

Bei Vergiftungsfällen mit Gelsemium ist das Gift leicht zu erkennen an der starken blauen Fluorescenz der Lösung der Gelseminsäure beim Zusatz von Alkali; die Isolirung des Gelsemins geschieht ähnlich der von Strychim, beide werden durch Schwefelsäure nicht zerstört, dagegen ist für das Gelsemin die Probe mit Manganoxyd charakteristisch, aber nur bei gleichzeitiger Constatirung der physiologischen Wirkung die Gegenwart des Alkaloïds beweisend. *(The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 659. pag. 641.)*

M.

Zur Bestimmung des Alkaloïdgehaltes der Strychnossamen besitzen wir von Dragendorff eine Methode, die zwar sehr exacte Resultate liefert, dagegen zur Werthbestimmung der Droge für den Apotheker etwas umständlich ist, während bei anderen Verfahren, die Alkaloïde mittelst Chloroform auszuziehen, der Nachtheil in der grossen Schwierigkeit liegt, das Samenpulver völlig zu erschöpfen, Alkohol allein aber die Alkaloïde sehr gut löst, aber auch zu viel Farbstoff aufnimmt, der den Alkaloïden hartnäckig anhaftet. Dem Mangel einer einfacheren und rascheren Methode helfen Dunstan und Short ab durch Extraction des Samenpulvers in einem kleinen Extractionsapparat mit als Rückflusskühler dienender langer Glasröhre und Verwendung einer Mischung von 75 Th. Chloroform und 25 Th. Weingeist als Extractionsmittel; 5 g. feingepulverte Strychnossamen werden in dem Extractionsapparat mit 40 C.C. der Chloroformmischung erschöpft, was 1—2 Stunden in Anspruch nimmt, der erhaltene Auszug nacheinander mit 25 C.C. und mit 15 C.C. zehnprocentiger Schwefelsäure ausgeschüttelt, die saure Lösung im Scheidetrichter vom Chloroform getrennt und wenn nöthig filtrirt, sodann mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit 25 C.C. Chloroform ausge-

schüttelt, das nun sämmtliches Alkaloïd enthält. Man verdampft das Chloroform in gewogener Schaale und wägt, nachdem nach Verjagung des Chloroforms die Schaale eine Stunde auf dem Dampfbade gestanden, nach welcher Zeit das Gewicht constant bleibt. Verschiedene Proben von gepulverten Strychnossamen des Handels ergaben auf obige Art untersucht einen Alkaloïdgehalt, der sich innerhalb der Grenzen von 2.56 und 3,57 Proc. bewegte, welche Differenzen die verschiedene Wirkungsintensität der Präparate von Nux vomica aus verschiedenen Bezugsquellen genügend erklären. *(The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 660. pag. 665.)* **M.**

Ein Apparat zur continuirlichen Extraktion mittelst Alkohol, Aether etc. nach O'Conor Sloane ist in nebenstehender Abbildung veranschaulicht. Das Gefäss *A*, einem Apparat zur Bodenanalyse entnommen, dient zur Aufnahme der zu extrahirenden Substanz; die untere Oeffnung ist durch ein Stückchen Schwamm und eine 2 Ctm. hohe Schicht groben Glaspulvers locker verschlossen. *C* ist der blecherne Condensator mit zinnerner Kühlröhre; als Condensator lässt sich zweckmässig eine umgekehrte Firnisskanne mit abgenommenen Boden verwenden, deren Handhabe von oben nach unten versetzt ist. Die Kühlröhre mündet mittelst eines Korkes durch den Hals und ist unterhalb desselben durch einen Kautschoukkork *a* mit der gläsernen Abtropfröhre verbunden, die wiederum durch eine beinahe rechtwinklig gebogene, nach der Abtropfröhre hin leicht geneigte Glasröhre mit dem Kolben *B* in Verbindung steht; letzterer dient zur Aufnahme des Extraktionsmittels.



Die Funktion des Apparates ist demnach einfach; die Dämpfe der im Kolben *B* erwärmten Flüssigkeit werden im Condensator verdichtet, tropfeln von da in den Recipienten, bis dieser soweit gefüllt ist, dass die Flüssigkeit bei dem Winkel *D* in die senkrechte Röhre hinabsteigt, die als längerer Heberschenkel dient, worauf sämmtliche Flüssigkeit aus dem Recipienten mit einem Ruck in den Kolben zurückfliesst; dieser Process der Percolation wird bis zur völligen Erschöpfung der Substanz öfters wiederholt. Fasst die Korkflasche 1 Liter, der Recipient 400 C. C. und der Condensator 5 Liter, so erfolgen die Entleerungen des Recipienten bei Extraction mit Alkohol in Inter-

vallen von 20 Minuten. Beim Zusammensetzen des Apparates verwende man möglichst weite Verbindungsröhren, was die Operation wesentlich fördert. *(Journ. Amer. Chem. Soc. — New Remedies. Vol. XII. No. 3. pag. 72.)* *M.*

Nachweis von Schwefelkohlenstoff. — Die technische Verwendung des Schwefelkohlenstoffs, auch die missbräuchliche, ist so ausgedehnt geworden, dass die Nothwendigkeit chemischen Nachweises desselben häufig genug sich ergiebt. Vitali wendet hierzu ein eigenthümliches und in seinen Resultaten sehr befriedigendes Verfahren an, welches einer eingehenderen Beschreibung auch an dieser Stelle wohl werth ist. Der erforderliche Apparat besteht aus einem mit reinstem Wasserstoffgas gefüllten Gasometer, welches Gas zuvor durch eine Reihe U-förmiger Röhren geleitet wurde, in denen sich gestossenes Glas oder Bimssteinstücke befinden, getränkt mit Lösungen von Bleinitrat, Silbersulfat, Aetzkali. Auch eine mit Schwefelsäure angesäuerte concentrirte Lösung von Kaliumpermanganat kann zur Tränkung der Bimssteinstücke und damit zur Reinigung des Wasserstoffs benutzt werden.

Die Flüssigkeit, in welcher man Schwefelkohlenstoff vermuthet, wird in eine dreihalsige Flasche zunächst dem Gasometer gebracht und eine ebensolche zweite vorgelegt, worin sich eine Brechweinsteinlösung befindet. Man lässt nun einen Wasserstoffstrom zuerst durch die zu untersuchende Flüssigkeit und von da durch die Brechweinsteinlösung streichen, in welcher etwaige Spuren beigemengten Schwefelwasserstoffes zurückgehalten werden, während das Wasserstoffgas, beladen mit dem in der zu prüfenden Flüssigkeit vorhandenen Schwefelkohlenstoff, durch ein Chlorcalciumrohr streicht, um endlich, je nachdem man Flammenreactionen oder nasse Reactionen beabsichtigt, durch eine Platinspitze oder eine rechtwinklig gebogene Glasröhre auszutreten. Mit dem austretenden Gase werden nun zunächst die schärferen und am meisten beweisenden Reactionen angestellt, die anderen zur Bestätigung nachher. Man lässt also in erster Reihe das Gas durch einige Cubikcentimeter alkoholischer Kalilösung gehen, fügt dann eine sehr geringe Menge neutrales Ammoniummolybdat und einen leichten Ueberschuss verdünnter Schwefelsäure zu, wodurch bei Anwesenheit auch der geringsten Spuren von Schwefelkohlenstoff eine allmählich in Weinroth übergehende Rosafärbung auftritt. Die färbende Substanz, Molybdän-Aethyldisulfocarbonat, kann mit Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt werden. Eine andere Menge des Gases leitet man durch ein kleines Volumen weingeistiger Lösung von Bleiacetat, worauf man einige Tropfen Aetzkalilösung zusetzt und zum Kochen erhitzt. War Schwefelkohlenstoff zugegen, so tritt hierbei durch entstehendes Schwefelblei Dunkelfärbung ein. Diese beiden Reactionen zusammengenommen sind beweisend. Waren irgend erhebliche Mengen von Schwe-

felkohlenstoff vorhanden, so wird sich derselbe auch schon durch den Geruch des austretenden Gases verrathen und die Flamme des angezündeten wird je nach der Menge des Schwefelkohlenstoffs entweder durchweg oder wenigstens im Centrum blau erscheinen, dabei auch den bekannten Geruch verbrennenden Schwefels erkennen lassen. Nähert man ihr ein zuvor durch irgend welches Oxydationsmittel gebläutes Jodstärkepapier, so wird dasselbe entfärbt, und umgekehrt ein Jodsäurestärkepapier blau gefärbt. Auf einem in die Flamme gehaltenen Porcellanplättchen entsteht ein gelber Schwefelfleck, der durch Behandeln mit etwas Kalilauge und nachherigen Zusatz von Nitroprussidnatrium oder Bleiacetat als solcher näher charakterisirt werden kann. Wird an Stelle des Porzellans eine Silberplatte quer durch die Flamme gehalten, so entsteht auf ihr ein schwarzer Fleck von Schwefelsilber. Lässt man auf Porzellanplättchen einzelne Tropfen der Lösungen von Aetzkali, Bleiacetat, Cadmiumsulfat, Chlorantimon oder arseniger Säure antrocknen und unterbricht damit die Flamme, so werden die charakteristischen Färbungen der betreffenden Schwefelmetalle hervorgerufen.

Soll Schwefelkohlenstoff in mehr oder weniger festen Substanzen nachgewiesen werden, so unterwirft man dieselben in möglichst zerkleinertem Zustande einer Destillation mit schwefelsäurehaltigem Wasser, um dann mit dem Destillat wie oben angegeben zu verfahren. Handelt es sich endlich um seine Entdeckung im Leuchtgas, so wird mit letzterem das erwähnte Gasometer gefüllt und im Uebrigen in gleicher Weise manipulirt. *(L'Orosi, Anno VI. p. 74.)*

Dr. *G. V.*

Verfälschung von Weinstein. — In der Dispensiranstalt des von Vitali geleiteten Krankenhauses wurde seit einiger Zeit beim Extemporisiren einer Lösung von Tartarus boraxatus die Beobachtung gemacht, dass an Stelle einer klaren eine trübe Flüssigkeit resultirte. Ebenso ging es beim Versuche, den Weinstein mit Hülfe von Natriumcarbonat in Lösung zu bringen. Eine Prüfung auf die gewöhnlichen Verfälschungsmittel des Weinsteins lieferte ein negatives Resultat, dagegen ergab die chemische und mikroskopische Untersuchung eine bedeutende Beimischung von Weizenmehl, so dass es sich wohl empfehlen dürfte, den eingekauften gepulverten Weinstein mit kochendem Wasser zu behandeln und, wenn die resultirende Flüssigkeit nicht wasserhell ist, einen Tropfen Jodlösung zuzusetzen. *(L'Orosi, Anno VI. pag. 80.)* Dr. *G. V.*

Anbau von Cannabis indica. — Nach Landerer wird derselbe in neuerer Zeit auch in Griechenland betrieben und das Kraut durch Schleichhändler nach Aegypten vertrieben. Trotz der strengen Verbote des Gebrauches des Hanfkrautes oder der betreffenden Präparate ergaben statistische Ermittelungen, dass in Aegypten jähr-

lich gegen 200,000 Pfund des Krautes Verwendung finden, wodurch gegen 10,000 Menschen durch Missbrauch getödtet werden.

Man verwendet sowohl das Kraut, als Auszüge mit Syrup, Honig, Butter und auch mit Branntwein. Am giftigsten zeigt sich das Harz, welches meistens dadurch gewonnen wird, dass um die heisse Mittagszeit Leute durch die Hanffelder gehen, welche lederne Gürtel mit Mengen von Lederstreifen tragen, an denen das ausgeschwitzte Harz haften bleibt und später durch Abschaben entfernt und gesammelt wird. *Rdt.*

Mikroskopische Untersuchung bedruckter Baumwollenstoffe. — Bei der Untersuchung von bedruckten Kattunen behufs Feststellung der bei ihrer Herstellung angewandten Farbstoffe und Fabrikationsmethoden entsteht häufig die Frage, ob der Farbstoff als solcher innerhalb der Faser erzeugt, oder ob er fertig gebildet angewendet und mittelst Albumin fixirt ist.

Geradezu überraschend wirkt nach R. Meyer in solchen Fällen ein Blick durch das Mikroskop. Macerirt man mittelst einer Nadel das Gewebe soweit, dass die einzelnen Baumwollfasern isolirt werden, so erscheinen diese, falls sie von den farbstoffbildenden Materialien im gelösten Zustande durchtränkt waren, durch ihre ganze Masse hindurch gleichmässig gefärbt und durchscheinend. Bei manchen Farbstoffen zeigt sich körniges Gefüge, aber die charakteristische Form der Faser ist ungeändert und deutlich zu erkennen; der Farbstoff ist innerhalb derselben überall gleichmässig abgelagert.

Beim Albuminverfahren jedoch erweist sich die Faser selbst als vollkommen ungefärbt, aber an zahlreichen Stellen findet man einzelne gefärbte Fetzen koagulirten Albumins von aussen angeklebt; hier und da sieht man auch solche infolge der Maceration von der Faser losgelöst frei im Gesichtsfelde abgelagert. *(Ber. d. d. chem. Ges. 16, 455.)* *C. J.*

Bleihaltige Verzinnung von Conservebüchsen. — Die unerlässliche Forderung, dass zur Verzinnung des zu Conservebüchsen verwandten Weissbleches nur ganz bleifreies Zinn genommen werden soll, nöthigt zur genauesten Prüfung dieser Büchsen. Meistens ist deren Verzinnung so dünn, dass auch bei grösster Vorsicht die durch Abkratzen des Bleches erlangte Probe immer etwas Eisen enthalten wird. Dies macht nach P. Carles das gewöhnliche Verfahren: Lösen in mässig concentrirter Salpetersäure, Fällen mit Schwefelsäure und Bestimmen des Zinns als Zinnsäure in der Lösung und des Bleis als Bleisulfat im Niederschlage ungenau, was von ihm angestellte synthetische Versuche bewiesen: der mit Schwefelsäure erhaltene Niederschlag enthielt nicht nur reines Bleisulfat, sondern je nach Beschaffenheit der Lösung Zinn und Eisen in variabler Menge.

Verf. empfiehlt daher folgendes Verfahren. Man löst die Verzinnung des Weissbleches in salpetersäurearmem Königswasser vollständig auf, verjagt durch Kochen den Säureüberschuss, verdünnt den bleibenden Rückstand mit Wasser und sättigt mit Schwefelwasserstoffgas.

In der Flüssigkeit findet sich dann alles Eisen; das gebildete Gemenge von Schwefelzinn und Schwefelblei wird längere Zeit mit Schwefelalkali digerirt. Das Schwefelzinn allein ist darin löslich, man verwandelt es in Zinnsäure und das Schwefelblei in Bleisulfat, so dass sich leicht durch Berechnung das correspondirende Verhältniss beider Metalle feststellen lässt. Es liess sich so in der immer Eisen in beträchtlicher Menge enthaltenden abgekratzten Verzinnung das Blei nachweisen, wenn auch nur Spuren davon vorhanden waren. *(Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome 7. p. 285.)*

C. Kr.

Wirkung des Einathmens von Luft, die Petroleumdämpfe enthält. — Poincaré liess verschiedene Thiere (Hunde, Kaninchen, Meerschweinchen) in Luft leben, wie sie Personen einathmen, die viel mit Petroleum zu thun haben. Er beobachtete bei diesen Thieren eine grössere Häufigkeit und Weite der Athmungsbewegungen, eine viel grössere Intensität des Herzschlages, bisweilen heftiges Hautjucken, Schlafsucht und Appetitlosigkeit. Die Meerschweinchen allein starben nach einem Aufenthalte von 1 bis 2 Jahren in diesem Medium, während die andren Thiere, wie es scheint, unbegrenzt lange darin auszuhalten vermögen.

Bei der Leichenöffnung fand Verf. eine mehr oder minder intensive und allgemeine Congestion der Lungen, der Hirnhaut, der grauen Hirnmasse und der Nieren; plötzliches Zuströmen von Blut in die Lungen, die Hirnhaut und selbst zwischen die Muskelbündel des Herzens, eine beträchtliche Anschwellung der Epitheliumzellen der Lungenbläschen. Obgleich die bei der Petroleumdestillation beschäftigten Arbeiter sich einstimmig nur über Eingenommenheit des Kopfes und einen heftigen Reiz auf die Nasenschleimhaut beklagen, so ist doch denjenigen Personen, die das Petroleum zur Heizung und Beleuchtung gebrauchen, anzuempfehlen, seine Ausdünstungen durch Verwendung gut schliessender Gefässe möglichst zu vermindern und den Industriellen anzurathen, Abzugskamine in den Lagerräumen anzubringen und nur unter Rauchfängen die Destillation und Reinigung desselben vorzunehmen. *(Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome 7. pag. 290. Assoc. scient. 1883.)*

C. Kr.

Dilophospora graminis Desm. — Wie Richon mittheilt, fand man neuerdings in England und Frankreich auf dem Getreide diesen neuen Parasiten verbreitet, dessen Vorkommen seit 40 Jahren

nur auf gewissen Gramineen, wie Alopecurus, Agrostis, Secale etc. beobachtet worden war.

Verf. fand die von dem Pilze ergriffenen Theile der Aehre schwarz gefärbt, cylindrisch, mit kleinen halbkugelförmigen Wärzchen besät. Diese sind mit einer Mittelöffnung versehen, aus der cylindrische Körnchen mit Federchen entspringen, die im Inneren eine graue Decke bilden. Eine einzige Aehre kann 20 bis 30 tausend dieser Körnchen enthalten; deshalb erscheint es dringend geboten, auf die Gefahr aufmerksam zu machen, welche durch diesen furchtbaren Feind droht, dessen Verbreitung nur durch aufmerksamste Untersuchung der Saatfrucht vorgebeugt und durch Verbrennen des ergriffenen Getreides, Einhalt gethan werden kann. *(Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome 7. pag. 313. Journ. de méd. et de pharm. de l'Alg.)* *C. Kr.*

Verwendung von Naphtol bei Behandlung von Krätze. Dr. Guérin macht hierüber im Journal de thérapeutique, besonders in Betreff der von Prof. Hardy im Hospital de la Charité angewandten Salbe, Mittheilungen. Sie wird aus 10 Thln. reinem Naphtol und 100 Thln. Vaselin bereitet. Man löst das pulverisirte Naphtol in der Hälfte seines Gewichtes Aether, mischt diese Lösung mit einem Theile des Vaselins und erwärmt das Ganze auf 30 bis 40°, bis aller Aether vollständig verdampft ist; man fügt sodann den Rest des Vaselins zu und mischt die Masse sorgfältig. Die homogene Salbe wird vor Luftzutritt geschützt aufbewahrt und kann bei allen Stadien der Krätze angewandt werden. *(Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome 7. pag. 316.)* *C. Kr.*

Bromkalium gegen Diabetes wendet nach Angabe in „Medical Press" ein nicht genannter Arzt seit sechs Jahren an und behandelte in dieser Zeit fünfzehn Fälle. Er beachtet die herkömmliche Diät von Kleberbrod u. dergl. gar nicht, denn er ist der Ansicht, dass die Krankheit nicht in der Gegenwart von Zucker im Harn, sondern in einer Störung im Organismus besteht, wodurch Zucker im Uebermaasse entsteht. Ein diabetischer Patient, der ihn wegen gewisser Nervenleiden consultirte, verlor unter Behandlung mit Bromkalium, täglich 3,654 g., die Diabetes. Seitdem wendet der betreffende Arzt dieses Mittel stets und immer mit guten Erfolgen gegen diese Krankheit an. Als ganz unerlässlich nothwendig betrachtet er daneben körperliche Thätigkeit jeder Art. Zu genereller Behandlung dienen je nach Art des Falles Alkalien, Eisen, Arsenik, Chinin. Besonders beachtenswerth ist bei dieser Medication die völlige Nichtbeachtung der Diät. *(Louisville Medical News. — American Journal of Pharmacy. Vol. LIV. 4. Ser. Vol. XII. pag. 584.)* *R.*

Resina Scammonii. — Charles A. T. Doensch percolirte gepulverte, allem Anscheine nach echte Scammoniumwurzel zu 8 Liter Tinctur aus 5 Kilog. Wurzel. Es wurde ½ Liter Wasser zugesetzt, der grösste Theil des Alkohols durch Destillation wiedergewonnen, der etwa 2 Liter betragende Rückstand in viel kaltes Wasser geschüttet. Das gefällte Harz wurde wiederholt mit warmem Wasser gewaschen, dann getrocknet, in einer kleinen Menge Alkohol gelöst, wie oben abermals gefällt und sorgfältig getrocknet. Das Resultat waren 270,46 g. oder 5,4092 %, das so erhaltene Harz entsprach allen vorgeschriebenen Anforderungen und war von grünlich grauer Farbe, drei zur Vergleichung geprüfte Harze des Handels verhielten sich jedoch anders. Jede der folgenden Lösungen der letzteren wurde im Wasserbade zur Trockne verdunstet und der Rückstand gewogen.

	Löslich in					Unlöslich.
	Aether.	Benzol.	Terpenthinöl.	Alkohol.	Wasser.	
I.	1,574	0,025	0,020	1,270	1,030	1,081
II.	1,173	0,023	0,720	0,303	1,574	1,199
III.	2,695	0,022	0,434	0,733	0,586	0,530.

Die ätherischen Extracte wurden in warmer Kalilösung gelöst, ein Ueberschuss von Salzsäure zugesetzt, der Niederschlag gewogen, von dem Gewicht des Aetherextractes in Abzug gebracht und für reines Scammonin gehalten. Es ergab I. 0,599 g. (11,98 %), II. 0,546 g. (10,92 %), III. 2,258 g. (45,16 %). Der Niederschlag von I. war dunkelbraun, wurde durch Schwefelsäure weder braun noch kirschroth, nahm mit Oxydationsmitteln keine blaue Farbe an, war also weder Terpenthin- noch Guajac-Harz; der von II. und III. war hellgelblichbraun, wurde durch Schwefelsäure dunkelroth, kann also in der Hauptsache als Terpenthinharz angesehen werden. Die Lösungen von Benzol, Terpenthinöl und Alkohol wurden nicht weiter geprüft, da sie kein Scammonin enthalten konnten. Die wässerigen Lösungen gaben beim Sieden einen Niederschlag, der auf seine Löslichkeit in Kaliumnitratlösung (Albumin) untersucht, während die Filtrate mit Bleisubacetat und Borax (Farbstoff und Gummi) und mit Fehlingscher Lösung (Zucker) geprüft wurden.

	Farbe.	Erhitzt.	Kaliumnitrat.	Bleisubacetat.	Borax.	Fehling'sche Lösung.
I.	hellgelb	käsiger Ndschl.	löslich	starker Ndschl.	starker Ndschl.	kein Ndschl.
II.	strohfarb.	käsiger Ndschl.	theils löslich	Ndschl.	kein Ndschl.	Niederschl.
III.	dunkel	kein Ndschl.	—	entfärbter Niederschlag	kein Ndschl.	Niederschl.

Die Asche von den drei Scammoniumproben des Handels war in verdünnter Salzsäure nicht ganz löslich; die sauren Lösungen enthielten Kalk, von I. und II. auch Magnesia. *(American Journal of Pharmacy. Vol. LIV. 4. Ser. Vol. XII. pag. 545 seq.)* *R.*

Das Vorkommen von Coniferin in den verholzten Geweben der Zuckerrübe constatirte Edm. O. von Lippmann, nachdem er und unabhängig von ihm Scheibler bereits vor mehreren Jahren die Anwesenheit von Vanillin im Rübenrohzucker nachgewiesen hatten. Das Coniferin hat die Eigenschaft, in Berührung mit Phenol und concentrirter Salzsäure sehr rasch und im Sonnenlichte fast augenblicklich eine intensiv blaue Farbe anzunehmen, welche Eigenschaft dem längst bekannten Nachweise von Phenol durch mit HCl befeuchtetem Fichtenholz zu Grunde liegt.

Lippmann konnte mittelst dieser Reaction nicht nur die Anwesenheit von Coniferin in stark verholzten Geweben der Zuckerrübe nachweisen, sondern es gelang ihm auch die Reindarstellung desselben.

Bei der Saftgewinnung geht das Coniferin in Lösung und wird dann bei der Behandlung der Rübensäfte mit Kalk zersetzt, indem sich Vanillin abspaltet. Auch schon beim andauernden Kochen von Coniferinlösungen wird Vanillin gebildet, dessen charakteristischer Geruch unverkennbar hervortritt. *(Ber. d. d. chem. Ges. 16, 44.)*

C. J.

Eine neue Darstellungsmethode von Kohlenoxyd beschreibt E. Noack. Auf ca. 400° erhitzter Zinkstaub reducirt in reichlicher Menge die Kohlensäure zu Kohlenoxyd, man bedient sich zweckmässiger Weise eines etwas weiten, nicht ausgezogenen Verbrennungsrohres, füllt es unter Freilassung eines Kanals der ganzen Länge nach mit Zinkstaub und schliesst mit zwei Asbestpfropfen.

Man lässt das gebildete Kohlenoxydgas noch eine mit Natronlauge gefüllte Flasche passiren und thut gut, zwischen Kohlensäureapparat und Verbrennungsrohr zur Zurückhaltung etwa mitgerissener Salzsäure eine Flasche mit Sodalösung einzuschalten.

Bei schwachem Erhitzen des Rohres, welches sich nicht bis zum Glühen zu steigern braucht, kann man auf diese Weise mit etwa 200 g. Zinkstaub in kurzer Zeit über 20 Liter Kohlenoxydgas erhalten. *(Ber. d. d. chem. Ges. 16, 75.)* *C. J.*

Die Zähigkeit von Salzlösungen studirte Wagner und zwar nach der Ausflussmethode. Den Versuchen wurden unterworfen die Chloride, Nitrate und Sulfate der zweiwerthigen, schweren Metalle und die Nitrate der alkalischen Erden. Aus seinen Versuchen ergiebt sich für die Beziehung zwischen Zähigkeit und Temperatur:

1) Eine Proportionalität zwischen der Grösse der Zähigkeit und der Grösse der Abnahme mit der Temperatur existirt nicht;

2) die Abnahme für gleiche Temperaturintervalle ist um so grösser, je niedriger die Temperatur ist;

3) es besteht keine einfache Beziehung zwischen der Abnahme der Zähigkeit und dem specifischen Gewichte und der Concentration

einer Lösung. Hinsichtlich der Beziehung zwischen Zusammensetzung und Zähigkeit fand J. Wagner, dass mit einer Ausnahme die Zähigkeit mit dem Procentgehalte in immer stärkerem Maasse zunahm. *(Ann. Phys. Chem. 18, 259.)* *C. J.*

Destillation im Vacuum. — A. Schuller hat mit einer von ihm construirten, selbstthätigen Quecksilberluftpumpe eine Reihe von Destillationen resp. Sublimationen im Vacuum ausgeführt. Wir entnehmen der diesbezüglichen Mittheilung folgendes:

1) Von den untersuchten Elementen sind viele sublimirbar, besonders Se, Te, Cd, Zn, Mg, As und Sb, während die leicht schmelzbaren Bi, Pb, Sn sehr schwer sublimiren, Sn noch nicht bei Rothgluth.

2) Na, Se, Te, Cd, Zn, As und Sb verdampfen im Vacuum so leicht, dass man dies Verhalten bei der Reindarstellung benutzen kann.

3) Bei organischen Körpern zeigte sich, dass verschiedene, leicht zersetzbare Gemische wie Talg, Wachs, Colophonium ohne Zersetzung im Vacuum destilliren und so von Verunreinigungen befreit werden können. *(Ann. Phys. Chem. 18, 317.)* *C. J.*

Das Uran studirte C. Zimmermann eingehender.

Das geschmolzene Uran besitzt einen silberähnlichen Glanz, lässt sich etwas hämmern, jedoch nicht zu dünnen Platten ausschlagen, es ist sehr hart, wird aber durch Stahl geritzt. Die glänzende Oberfläche bedeckt sich allmählich mit einem stahlblauen, später schwarzen Häutchen, vermuthlich von Uranoxydoxydul.

Während geschmolzenes Uran auch in der Wärme von Salpetersäure nur sehr langsam oxydirt wird, verwandelt es sich im feinvertheilten Zustande in der Wärme unter Entwicklung von NO rasch in Uranylnitrat. In verdünnter Schwefelsäure löst es sich unter Wasserstoffentwickelung zu Uranosulfat. Salzsäure löst das Uran schon in der Kälte auf unter stürmischer Wasserstoffentwickelung und zwar bildet sich zunächst eine hyacinthrothe Lösung von Ur^2Cl^6, welche nach und nach in eine grüne von $UrCl^4$ übergeht. Essigsäure, Kali- und Natronlauge und Ammoniak sind auch in der Wärme ohne bemerkbaren Einfluss auf das Uran. Sein specif. Gewicht ergab sich zu 18, 68. *(Liebig's Ann. Chem. 216, 1.)* *C. J.*

Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Zimmtsäure erhielt E. Erdmann die Distyrensäure und einen Kohlenwasserstoff das Distyrol. Das Rohproduct wurde mit Aether verdünnt und dann mit Natronlauge geschüttelt. Die Säure wurde von Alkali aufgenommen, während die Aetherschicht das Distyrol enthielt.

Die Distyrensäure ist in Aether, Alkohol und Eisessig sehr leicht löslich, bedeutend schwerer in Ligroïn, doch fällt sie auch aus die-

ser heiss gesättigten Lösung beim Erkalten amorph. Ihre Bildung erfolgt nach der Gleichung:

$$2C^9H^8O^2 = C^{17}H^{16}O^2 + CO^2.$$

Das Distyrol ist eine farblose Flüssigkeit mit schöner blauer Fluorescenz, welche sich nach längerem Stehen verringert und schliesslich fast vollständig verschwindet. Es entsteht aus der Zimmtsäure nach der Gleichung:

$$2C^9H^8O^2 = C^{16}H^{16} + 2CO^2.$$

Durch Erhitzen mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat wird es zu Benzoësäure oxydirt. Brom vereinigt sich mit Distyrol zu $C^{16}H^{16}Br^2$, welches schneeweisse lockere Nadeln bildet. *(Liebig's Ann. Chem. 216, 179.)* *C. J.*

Die Kronenquelle zu Salzbrunn in Schlesien analysirte Prof. Poleck.

Unter Berechnung der Carbonate als Bicarbonate und sämmtlicher Salze ohne Krystallwasser, ergiebt sich nachstehende Zusammensetzung der Kronenquelle in 1000 g. Wasser:

Chlornatrium . . .	0,05899 g.
Natriumsulfat . . .	0,18010 -
Kaliumsulfat . . .	0,04085 -
Natriumbicarbonat . .	0,87264 -
Lithiumbicarbonat .	0,01140 -
Calciumbicarbonat .	0,71264 -
Magnesiumbicarbonat .	0,40477 -
Strontiumbicarbonat .	0,00280 -
Manganbicarbonat .	0,00181 -
Eisenbicarbonat . .	0,00913 -
Aluminiumphosphat .	0,00036 -
Thonerde	0,00047 -
Kieselsäure	0,03460 -
	2,33056 g.

Diese chemische Zusammensetzung der Kronenquelle stellt sie in die Reihe der alkalisch-salinischen Säuerlinge, und ihr verhältnissmässig nicht unbedeutender Gehalt an doppeltkohlensaurem Lithium neben Natron in jene der stärkeren Natron-Lithiumquellen. *(Journ. pract. Chem. 27, 45.)* *C. J.*

Chemie des Zellkerns. I. Quantitative Bestimmung des Nucleïns.

Gesetzmässige quantitative Beziehungen, die innerhalb lebender Organe zwischen der Phosphorsäure einerseits und stickstoffhaltigen Substanzen anderseits obwalten, haben vielfach das Interesse der

Physiologen auf sich gelenkt. Im Pflanzenreich beobachtete man, dass zugleich mit der Neubildung stickstoffhaltiger Gewebe auch eine Zunahme der Phosphorsäure in den betreffenden Organen erfolge.

Im Thierreiche führten quantitative Untersuchungen über die Ausscheidungsproducte zu einem ähnlichen Ergebnisse und man fand, dass der Urin eines hungernden Organismus auf eine bestimmte Menge Stickstoff auch eine bestimmte Menge Phosphorsäure enthält. Ferner erkannte man, dass unter solchen Verhältnissen, wo der Körper mehr Stickstoff in der Nahrung aufnimmt, als er im Harn ausscheidet, auch die Menge der Phosphorsäure in der Nahrung grösser ist als in den Extracten und ergiebt sich hieraus, dass mit dem Ansatz von stickstoffhaltigem Material auch ein Ansatz von Phosphorsäure Hand in Hand geht. Diese und ähnliche Erscheinungen führten zu der Annahme einer Verbindung der Eiweisskörper mit Phosphaten oder mit Phosphorsäure. Die Frage, ob das Nucleïn bei den erwähnten Vorgängen betheiligt ist, hat A. Kossel zu weiteren Versuchen veranlasst, wodurch uns Aufschluss über jene Frage gegeben wird.

Quantitative Bestimmung des Nucleïns. Das von Kossel angewandte Verfahren war folgendes: Das betreffende frische Organ wurde fein gehackt und gewogen, sodann zerrieben, mit wenig Gerbsäurelösung und gewöhnlicher verdünnter Salzsäure übergossen und gut durchgeknetet. Der Brei wird durch ein kleines Filter von aschearmem Papier filtrirt und zuerst mit sehr verdünnter Salzsäure, dann mit siedendem Alkohol und zuletzt mit Aether extrahirt. Die extrahirte Organmasse wird ätherfeucht in einer grossen Platinschale angezündet. Die grösstentheils verkohlte Substanz wird mit Soda und Salpeter verbrannt und in der Schmelze die Phosphorsäure bestimmt und das Resultat als Nucleïnphosphorsäure bezeichnet. Zu der Bestimmung der Nucleïnphosphorsäure im Eiter und in der Hefe wird die Gerbsäure nicht angewandt, sondern der Eiter oder der mit Wasser aufgerührte Hefebrei mit verdünnter Natronlauge bis zur trüben Lösung versetzt und ein Ueberschuss von Salzsäure und Alkohol zugefügt, der Niederschlag abfiltrirt, erst mit kaltem, dann mit siedendem Alkohol ausgewaschen und mit Soda und Salpeter verascht etc.

Die Quantität der in dieser Weise gefundenen Nucleïnphosphorsäure wird in allen Fällen mit folgenden Werthen verglichen,

1) mit dem Gewicht des feuchten Organs und 2) mit der Gesammtmenge der Phosphorsäure des betreffenden Organs.

Die Bestätigung dafür, dass die gefundenen Phosphorsäure-Zahlen wirklich den Nucleïn-Gehalte der betreffenden Organe entsprechen, liefert eine Vergleichung derselben mit dem mikroskopisch erkennbaren Kernreichthum der betreffenden Gewebe. Besonders

auffallend ist das Verhältniss des leukämischen Blutes zum normalen, ferner die Vergleichung des Muskels in erwachsenem Zustande mit dem kernreicheren embryonalen Muskel, endlich des frischen Eiters mit dem degenerirten. Ausser der Phosphorsäure traten als charakteristische, den Eiweissstoffen nicht zukommende Zersetzungsproducte der Nucleïne noch Guanin, Hypoxanthin und Xanthin auf. Es giebt auch Körper, die man ihrer Eigenschaft nach mit Recht als Nucleïn bezeichnet, die aber bei der Zersetzung weder Hypoxanthin noch Xanthin oder Guanin liefern. Diese Nucleïne stehen freilich zu den übrigen dieser Gruppe insofern in einem Gegensatz, als sie nicht aus zellenreichem, lebensfähigen Gewebe stammen, also auch nicht Bestandtheile des Zellenkernes sein können.

II. Bildung von Guanin aus Nucleïn, Verhalten der stickstoffreichen Basen des Thierkörpers unter physiologischen und pathologischen Bedingungen.

Früher war der Ursprung des Hypoxanthins und Xanthins im Thierkörper in falscher Richtung, nämlich in den Eiweisskörpern gesucht worden. Kossel hat nun gezeigt, dass das Nucleïn als die Quelle dieser Körper im Organismus anzusehen ist, sowie auch dass thierische und pflanzliche Organe beim Kochen mit Säuren mehr Hypoxanthin und Xanthin liefern, als man bisher annahm.

Als Begleiter des Hypoxanthins und Xanthins findet sich in vielen thierischen Organismen und auch in der Hefe das Guanin, welches durch Einwirkung der Salpetersäure in Xanthin übergeführt wird, und es entsteht das Guanin neben dem Hypoxanthin und Xanthin aus dem Nucleïn.

Eine Schlussfolgerung ergiebt, dass nach den angeführten Versuchen und Thatsachen Guanin durch Oxydation Guanidin und dieses Harnstoff bildet und lassen sich die Substanzen, die somit in einer genetischen Beziehung zu einander stehen, in eine Reihe bringen, deren letztes Glied auf der einen Seite der Harnstoff und auf der anderen Seite der Zellkern ist.

Eine Beziehung des Hypoxanthins zur Bildung der Harnsäure sei hier nicht unerwähnt. Die Muskeln solcher Organismen, welche als Hauptproduct des Stoffwechsels die Harnsäure ausscheiden, sind viel reicher an Hypoxanthin, als die des Menschen und Pferdes. *(Zeitschr. f. Physiolog. Chemie. Bd. VII. pag. 7.)* *C. Sch.*

Taurobetaïn. — Die grössere Beständigkeit und Widerstandsfähigkeit des Taurins gegen Alkalien und Säuren veranlassten L. Brieger an ihr jene Veränderungen, deren die Amidosäuren durch Reagentien fähig sind, eingehend zu studiren. Der Umstand, dass viele Amidosäuren im thierischen Haushalt gebildet werden, machte eine nähere Kenntniss ihrer Umwandlungsproducte wünschenswerth

und wurde deshalb die Möglichkeit einer betaïnähnlichen Substanz ins Auge gefasst und verfährt Verfasser dabei auf folgende Weise. Es wird Taurin in 3 mal soviel Kalihydrat, als zur Neutralisation des Taurins nöthig ist, enthaltenden Methylalkohol geschüttet, und kalt gelöst. Dann wird Jodmethyl zugefügt und lose verkorkt 1 Tag bei Seite gestellt. Dann wird zur Trockne abgedampft, der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen, filtrirt und durch Alkohol eine jod- und jodkaliumhaltige Verbindung ausgefällt. Durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol wird die Substanz gereinigt und schliesslich mit nassem Silberoxyd in der Kälte rasch zersetzt und schnell vom gebildeten Jodsilber abfiltrirt. Durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen durch Alkohol wird der Körper chemisch rein erhalten. Wird dieser Körper mit Natronlauge gekocht, so spaltet sich Trimethylamin ab. Die Analyse führte zu der Strukturformel

$$\begin{array}{l} CH^2 - N(CH^3)^3 \\ | \\ CH^2 - SO^2 - O. \end{array}$$

und zu der Benennung Taurobetaïn.

Es ist leicht in Wasser löslich, unlöslich in absolutem Alkohol, Aether etc., unterscheidet sich von den bekannten Betaïnen dadurch, dass aus seinen Salzen die Säuren sich äusserst leicht abspalten. Es schmilzt bei 240° C., zersetzt sich hierbei und verkohlt. Beim Kochen desselben mit Barytwasser bildet sich neben Trimethylamin ein in Wasser lösliches Barytsalz. *(Zeitschr. f. Physiol. Chemie. Bd. VII. pag. 35.)* *C. Sch.*

Oxyhämoglobin des Schweines. — Die Thatsache, dass demjenigen, welcher sich mit der Darstellung grösserer Mengen des Blutfarbstoffes beschäftigt, nicht immer genügende Mengen Hundeblut zur Verfügung stehen, brachte J. Otto auf den Gedanken, zur Darstellung des Blutfarbstoffes das Schweineblut zu verwenden. Durch mehrfache Versuche hatte er gefunden, dass sich zur Isolirung der Blutkörperchen am besten verdünnte Kochsalzlösung eignet. Nach geschehener Isolirung wurden die Körperchen bei 50° in möglichst wenig Wasser gelöst, die Lösung filtrirt und nach dem Erkalten im Verhältniss von 4 : 1 mit kalt gehaltenem absolutem Alkohol versetzt. Die hellrothen Krystallnadeln zerfliessen bei gewöhnlicher Zimmertemperatur sehr leicht, geringe Fäulniss befördert die Lösung der Körperchen ungemein, ohne dabei die spätere Ausscheidung schön rother Oxyhämoglobinkrystalle irgendwie zu gefährden. Die noch etwas feuchten Krystalle zeigten, in Wasser gelöst, ein vollkommen reines Oxyhämoglobinspectrum, die Elementaranalyse ergab folgende Werthe: Kohlenstoff 54,17 %, Wasserstoff 7,38 %, Stickstoff 16,23 %, Schwefel 0,66 %, Eisen 0,43 %, Sauerstoff 21,36 %. *(Zeitschrift f. Physiol. Chemie. Bd. VII. pag. 57.)* *C. Sch.*

Krystallinisches Methämoglobin. — G. Hüfner und J. Otto ist es durch Zufall gelungen, das Methämoglobin krystallisirt darzustellen. Wenn Lösungen von erstmals umkrystallisirtem Schweine-Oxyhämoglobin zum Zwecke des Umkrystallisirens mit dem vierten Theil absoluten Alkohol versetzt und in eine Kältemischung gestellt werden, so scheidet sich nach einigen Tagen eine schmutzig braune, homogene Masse ab, die theilweise einen eigenthümlichen Atlasglanz besitzt und unter dem Mikroskop als lauter kleine Krystallnädelchen erscheint: Umkrystallisirt geben diese Nädelchen reines Methämoglobin von folgender elementaren Zusammensetzung: Kohlenstoff 53,99 %, Wasserstoff 7,13 %, Stickstoff 16,19 %, Schwefel 0,66 %, Eisen 0,449 %, Sauerstoff 21,58 %. *(Zeitschrift f. Physiol. Chemie. Bd. VII. pag. 65.)* *C. Sch.*

Untersuchung künstlich gefärbter Rothweine. — Pastrovich erinnert daran, dass Facen s. Z. ein Mittel zur Weinuntersuchung veröffentlichte, das auf der entfärbenden Einwirkung von Mangandioxyd beruht. Schüttelt man einen Naturwein eine Viertelstunde lang mit einem gleichen Gewichte des grobgepulverten Mangandioxydes, so entfärbt er sich vollständig, während die verschiedenen betrügerisch zugesetzten Farbstoffe unverändert bleiben würden. Pastrovich fand, dass diese Reaction durchaus nicht zu einer solch allgemeinen Anwendung sich eignet und dass namentlich die Weine, welche mit Malvenblüthen, Heidelbeeren, Campecheholzextract, Orseille oder Cochenille gefärbt wurden, eben so leicht sich entfärben wie Naturwein. Dagegen übt Mangandioxyd keine Wirkung auf das Fuchsin aus und dieses Verfahren ist empfindlich genug, um die Gegenwart von Fuchsin in verschnittenen Weinen aufzufinden, selbst wenn sie 2 Millig. pro Liter enthalten. Wenn die von dem Mangandioxyd abfiltrirte Flüssigkeit eine rothe Farbe behält, so kann man daraus schliessen, dass der Wein mit Fuchsin verfälscht war. *(Répertoire de Pharmacie. Tome X. pag. 538. Bull. soc. chim.)*
C. Kr.

Ratanhiaextract. — In einer grösseren Abhandlung über die verschiedenen Bereitungsweisen dieses Extractes, seine Bestandtheile, sowie sein Verhalten zu den gebräuchlichsten Reagentien, verglichen mit einer entsprechend starken Tanninlösung, gelangt Professor E. Schmitt zu der Ansicht, dass Wasser das beste Auflösungsmittel zum Erschöpfen der Ratanhiawurzel ist; dass hierbei die gemischte Methode (eine vorgängige Maceration und darauffolgende Infusion) die beste Ausbeute an Extract liefert; dass so erhaltenes Extract alle Eigenschaften einer guten pharmaceutischen Zubereitung besitzt und der Apotheker auch sein Extractum ratanhae wie seine übrigen Extracte selbst bereiten muss, wobei er ausserdem noch seinen pecuniären Vortheil finden wird. *(Journal des sciences médicales de Lille. Tome V. pag. 15.)* *C. Kr.*

Harnuntersuchung auf Zucker mit Fehling'scher Lösung. — Wird Harn direct mit Fehling'scher Lösung auf Zucker untersucht, so kann dies Anlass zu verschiedenen Irrungen geben, von denen eine besonders häufig vorkommende darin besteht, dass Harnsäure ebenfalls bei Siedetemperatur in dieser Lösung die Reduction bewirkt.

Wie Gautrelet mittheilt, besteht jedoch thatsächlich folgender Unterschied bei der Bildung des Kupferoxydulniederschlages: während die Reduction durch den Zucker beim Kochen selbst erfolgt und sich beim Abkühlen nicht vermehrt, beginnt bei der Harnsäure die Reduction erst, wenn man das Probirrohr aus der Flamme zurückzieht und die Reduction dauert sogar während des Erkaltens fort. *(Répertoire de Pharmacie. Tome X. pag. 536.)* *C. Kr.*

Umwandlung von Thierblut in der Kälte zu festem Dungmittel. — Trocknes Thierblut bildet eines der an Stickstoff reichsten Düngmittel. Man coagulirt es bereits mit verschiedenen Mitteln: mit Ferridsulfat, salpeterhaltiger Schwefelsäure, der man Phosphate zufügte etc.

Marguerite Delacharlonny sagt: die Coagulation variire nach der Natur des angewandten Ferridsulfates, und nach der eben üblichen Verfahrungsweise mache sich die Coagulation schlecht, da hierbei ein sehr kostspieliges Abdampfen erforderlich sei. Er schlägt daher vor, ein Ferridsulfat anzuwenden, das folgende Formel hat:

$$Fe^2O^3 4SO^3 + 12HO.$$

Mit diesem Salze wird von dem im Blute enthaltenen Wasser fast die Hälfte auf natürliche Weise eliminirt; so verringern sich die Kosten der Bereitung um die Hälfte. *(Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome VII. pag. 171. Ac. d. sc., 95, 841.)* *C. Kr.*

Ueber die Verbrennung von Knallgasgemengen stellten Mallard und Le Chatelier eine Reihe von Versuchen an, um die Entzündungstemperatur, Schnelligkeit der Verbreitung der Flamme, Druck und Temperatur bei dem Verbrennen und das Gesetz der Abkühlung der durch die Verbrennung erzeugten Gase zu erforschen. Sie fanden, dass, trotz der entgegenstehenden allgemeinen Annahme, zu Rothgluth erhitzte Gegenstände, wie Drahtnetze von Lampen, Zunder etc. unter besonderen Bedingungen die Entzündung schlagender Wetter und in Folge dessen schwere Unfälle herbeizuführen vermögen. *(Bulletin de la Société chimique de Paris. Tome 39. pag. 2.)* *C. Kr.*

C. Bücherschau.

Kurze Anleitung zur Maassanalyse. Im Anschluss an die „kurze Anleitung zur qualitativen Analyse." Mit specieller Berücksichtigung der Vorschriften der Pharmakopoe, bearbeitet von Dr. Ludwig Medikus, Professor an der Universität Würzburg. Tübingen 1883. Verlag der H. Laupp'schen Buchhandlung.

Vor nicht langer Zeit (Archiv 220, 716) bot sich die Gelegenheit, die zweite Auflage der kurzen Anleitung zur qualitativen Analyse von Prof. Medikus zu besprechen und dieselbe als sehr geeignet zu bezeichnen, um in der Hand des Lehrherrn für die jungen Eleven der Pharmacie als Wegweiser in dem Gebiete der analytischen Chemie dienen zu können. Sehr zeitgemäss hat Prof. Medikus dieser qualitativen Analyse eine Anleitung zur Maassanalyse folgen lassen, in welcher auf die Vorschriften der Pharmakopoe specielle Rücksicht genommen wird.

In der Einleitung bespricht der Verfasser den Begriff Aequivalenz, die verschiedene Anordnung der Maassanalysen und die Maassgefässe und giebt sodann einige allgemeine Regeln, die bei der Ausführung von Maassanalysen beachtet werden müssen.

Das Werk theilt sich in folgende Hauptabschnitte: Alkali- und Acidimetrie; Oxydimetrie; Jodometrie und Fällungsanalysen. Der erste Abschnitt umfasst die Herstellung der Indicatorflüssigkeiten, der Normalalkalien und Normalsäuren, die Bestimmung der Basen, wobei nach der Pharmakopoe Kalkwasser und Salmiakgeist herangezogen werden, der Carbonate — Werthbestimmung von Rohsoda und Rohpottasche — und ätzender neben kohlensauren Alkalien. Sodann folgen die Bestimmungen von Schwefelsäure, Ammoniak und Salpetersäure in Salzen, von Thonerde in neutralen Salzen und von Chloralhydrat; daran schliessen sich die maassanalytischen Bestimmungen freier Säuren, die Bestimmung der Acidität von Essig, Wein und Bier und die von Weinstein.

Im Kapitel der Oxydimetrie werden nach Anleitung zur Herstellung der Kaliumpermanganatlösung und der Normaloxalsäure die Bestimmungen von Eisen, Eisenoxydul und Eisenoxyd, sowie nebeneinander, von Ferro- und Ferridcyanwasserstoff, von Kupfer in neutralen Salzen, ferner von salpetriger und Salpetersäure, sowie von Kalk, Braunstein und Wasserstoffsuperoxyd behandelt. Ueberall werden in diesem, wie im vorgehenden und in den folgenden Kapiteln die entsprechenden Prüfungen der Pharmakopoe exakt und ausführlich klargelegt.

Die Jodometrie — auch hier wird die Bereitung der Stärkelösung, der Zehnteljod-, Zehntelnatriumthiosulfat- und Zehntelarsenigsäurelösung gelehrt — bringt die Bestimmungen von Thioschwefelsäure in Salzen, von schwefliger Säure, Schwefelwasserstoff, arseniger und Arsensäure, von Antimonoxyd im Brechweinstein, von freiem Jod, sowie von Chlor und Brom. Es folgen noch die Bestimmungen chlorsaurer Salze, von Braunstein, unterchlorigsauren Salzen und von Eisen in Oxydsalzen.

Der vierte Abschnitt — Fällungsanalysen — enthält die Bestimmung von Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure mit Silberlösung nach Mohr, die Mohr'sche Silberbestimmung, die Cyanwasserstoffbestimmung (sowohl mit Chlornatrium, als auch mit Kaliumchromat als Indicator) und die Bestimmung des Silbers mit Rhodanammonium. Sodann folgen die Bestimmungen von Chlor, Brom, Jod und Cyan mit Silber- und Rhodanammoniumlösung, von Phosphorsäure mit Uranlösung, von Zucker, Stärke und Dextrin mittelst Fehling'scher Lösung und endlich die Seubert'sche Phenolbestimmung.

Ein sich über circa 30 Seiten erstreckender Anhang lehrt die Bestimmung des Kohlensäuregehaltes der Luft nach Pettenkofer, die Untersuchung von Trink- und Gebrauchswasser hinsichtlich der Bestimmung der organischen Substanz, der Härte, des Chlorgehaltes, des Ammoniaks, der salpetrigen und Salpetersäure und endlich die Untersuchung des Harnes, soweit sich dieselbe auf die qualitative wie quantitative Ermittelung von Chlor, Phosphorsäure, Zucker, Harnstoff, Harnsäure und Eiweiss beschränkt.

Die letzte Seite des Werkes, welches auf 132 Seiten eine Fülle von Material enthält und sicher eine freundliche Aufnahme finden wird, bringt eine Atomgewichtstabelle. Es sei allen Collegen hiermit aufs beste empfohlen.

Geseke. Dr. *Carl Jehn.*

Die Naturgeschichte des Cajus Plinius Secundus für Deutsche übersetzt und mit Anmerkungen von Prof. Dr. G. C. Wittstein in München. Leipzig, Verlag von Gressner und Schramm 1880 (bis 1882.)

Diese Frucht langjähriger philologischer und naturwissenschaftlicher Studien des Nestors unter den deutschen gelehrten Pharmaceuten, deren Druck i. J. 1880 begann und Ende d. J. 1882 vollendet wurde, giebt uns erwünschte Veranlassung, auf die ungeminderte Ausdauer und Umsicht des Verfassers auch in vorgerückten Jahren hinzuweisen.

Um die 37 Bücher, in welche der alte römische Naturforscher Plinius — gebor. i. J. 23 nach Chr. und ums Leben gekommen i. J. 79 bei jenem Ausbruch des Vesuvs, welcher die Städte Herkulanum, Pompeji und Stabiä verschüttete — sein ausgedehntes naturgeschichtliches Werk eingetheilt hat, zu Gruppen zu vereinigen, hat der Uebersetzer und Kommentator Wittstein eine gewisse natürliche Abgrenzung eingeschlagen, wodurch aus dem Ganzen 6 Bände entstanden sind.

Diese haben zwar einen verschiedenen Umfang, was aber gegenüber dem Werthe dieser Anordnung völlig bedeutungslos erscheint. Wittstein's erster Band enthält das I—VI. Buch des Plinius (die Dedikation an den Kaiser Titus Flavius Vespasianus, das Inhaltsverzeichniss des ganzen Werkes, die Kosmographie und Geographie); der zweite Band das VII—XI. Buch des Plinius (Naturgeschichte des Menschen und der Thiere); der dritte Band das XII—XIX. Buch (Naturgeschichte der Pflanzen); der vierte Band das XX—XXVII. Buch (Arzneimittel aus dem Pflanzenreiche); der fünfte Band das XXVIII—XXXII. Buch (Arzneimittel vom Thierreiche und aus dem Wasser); der sechste Band das XXXIII—XXXVII. Buch (von den Metallen und Steinen, von den bildenden Künsten in Verbindung mit der Geschichte der vorzüglichsten Künstler und Kunstwerke).

An diesen sechsten Band schliessen sich die von Wittstein in der Vorrede (ausser den unmittelbar auf die letztere folgenden Tabellen über die Münzen, Maasse und Gewichte der Alten) versprochenen **Anhänge**, welche über 8 Druckbogen füllen. Diese Anhänge sind ein Denkmal des unermüdlichen Fleisses und der wissenschaftlichen Umsicht Wittstein's. Sie bestätigen so recht augenscheinlich, dass die Naturgeschichte des Plinius als eine

Encyklopädie des damaligen Wissens, des Standes der exakten Wissenschaften, Künste und Gewerbe um die Zeit von Christi Geburt zu betrachten sei, welche nicht blos von Naturfreunden und Kundigen, sondern von jedem Gebildeten gelesen zu werden verdient. Durch diese Anhänge Wittstein's steht Plinius grosses Werk nun jeden Augenblick der Benutzung offen: denn nach jeder Richtung hin ermöglichen sie, sofort und ohne Zeitverlust zu finden, was Plinius in irgend einer Beziehung über irgend eine Materie und irgend einen Gegenstand äussert. Diese Anhänge enthalten genau geordnete, vollständige alphabetische Verzeichnisse über

I) die von Plinius benutzten Autoren und öffentlichen Urkunden,
II) die im Buche über Anthropologie besprochenen Zustände,
III) die bildenden Künste, geordnet nach A) Baukunst und Bildhauerei, B) Malerei und Plastik, C) Metallgiesserei,
IV) die Pflanzen und nutzbaren Theile derselben, Edukte und Produkte,
V) die Geographie in 19 alphabetischen Abtheilungen nach Bergen, Gebirgen, Vorgebirgen, Bezirken, Kastellen, Kolonien, Engpässen, Flüssen, Häfen, Inseln, Ländern, Meeren, Meerbusen, Meerengen, Quellen, Seeen, Städten, Sümpfen, Völkern,
VI) Kosmographie,
VII) Landwirthschaft,
VIII) Medicin, alphabetisch geordnet nach allgemeinen Bemerkungen nach Arzneimitteln und zwar vom Menschen, von den Mineralien, von den Pflanzen, von den Thieren, vom Wasser, nach Krankheiten und Gebrechen,
IX) Mineralogie,
X) Zoologie, nach Thieren, nach Theilen von Thieren, Edukten und Produkten.

Durch diese schätzenswerthen Anhänge ist der Gebrauch des Werkes zum Orientiren und Nachschlagen erst recht ermöglicht worden: denn was das von Plinius gegebene Inhaltsverzeichniss oft erst nach langem Suchen oder in vielen Fällen auch gar nicht darbietet, das leisten die vollständigen und übersichtlich geordneten Anhänge Wittstein's ohne die geringste Mühe. Man kann daher dem Verfasser hiefür nicht genug dankbar sein und erkennt sofort, was ein zwar nicht zünftiger, aber mit naturwissenschaftlichen Kenntnissen ausgerüsteter Philologe auch auf dem Gebiete des klassischen Alterthums zu leisten im Stande ist.

Dem Cajus Plinius Secundus waren die Naturforscher von heute gewissermaassen die Schuld abzutragen verpflichtet, dass Einer unter ihnen, der auf der Höhe des heutigen naturwissenschaftlichen Standpunktes steht, das einzige auf uns überkommene Werk des Plinius kommentire. Wittstein hat diese Pflicht zu lösen unternommen und hat sie mit der ihm eigenen Ausdauer glücklich durchgeführt. Die 31 Bücher, welche Plinius über Geschichte, jene 20 Bücher, welche er über die römischen Kriege in Deutschland, die 3 Bücher, welche er unter dem Titel „der Zögling" über die Redekunst, das Buch, welches er als Praktiker über das Spiesswerfen der Reiterei etc. geschrieben hat, sind, wie gesagt, nicht auf uns gelangt. Aus der Freundschaft unseres älteren Plinius, sowie seines Neffen, des jüngeren Plinius, mit Tacitus darf man schliessen, dass auch Plinius in seinem ausgedehnten Werke von 20 Büchern über die römischen Kriege (mit den Deutschen) unserer Vorfahren rühmlich gedacht habe. Wenigstens halten wir ihn wie Tacitus für objektiv genug, unseren für ihre Freiheit muthig kämpfenden Vorfahren Recht widerfahren zu lassen. Sollte das Glück wollen, dass dieses Werk des Plinius noch aufgefunden würde, so würde man dies wohl bestätigt finden. Diese Erwägung und die weitere, dass in Plinius Naturgeschichte Hunderte von Forschern und Kompilatoren angeführt sind, deren eigene Werke total verloren gegangen und deren Namen lediglich durch Plinius's Vermittlung auf uns gekommen sind, verpflichtet uns dem Uebersetzer und Kommentator Wittstein zu Dank. Urtheilt doch Alexander von

Humboldt über die Naturgeschichte seines alten Kollegen Plinius also: „dem grossen encyklopädischen Werke des älteren Plinius kommt an Reichthum des Inhalts kein anderes Werk des Alterthums gleich; es hat auf das ganze Mittelalter mächtig nachgewirkt.“ Ueber Vieles, was wir jetzt aus guten Gründen der Religion und Wissenschaft zum Aberglauben rechnen, und worüber wir ein Lächeln nicht unterdrücken können oder uns ärgern über die cynische Anschauungsweise der damaligen Zeit, enthält das Werk eine Menge von richtigen Anschauungen über Naturdinge, und staunen wir häufig über Ansichten, welche vor mehr als 1800 Jahren schon verbreitet waren oder von Plinius ausgesprochen wurden. Dieser hatte einen vollständigen Einblick in den Stand der naturwissenschaftlichen Anschauungen seiner Zeitgenossen und seines Volkes, des Volkes, das zu der Zeit über Palästina herrschte, als Christus dort geboren ward und lebte.

Schon aus diesem Grunde enthält die Naturgeschichte des Plinius vieles, was allgemein wissenswerth erscheint; aber auch in pharmakognostischer und pharmakologischer Beziehung bringt uns das Sammelwerk des Römers viel Interessantes, was wir von anderer Seite längst vielfach bestätigt wissen oder in neuerer Zeit bestätigen oder widerlegen hörten. Man ist erstaunt, welche Kenntnisse z. B. in der Pomologie damals schon verbreitet waren, bezüglich des Pfropfens und Okulirens edler Obstsorten und des Kaprificirens, um dem Feigenbaume süssere und grössere Früchte abzugewinnen.

Wir können nicht viel ins Einzelne gehen, weil wir uns zu verlieren fürchten müssten. Einige Notizen können wir uns aber doch nicht versagen. Zucker kam damals aus Indien, war eine Rarität und wurde mit Gold aufgewogen; das allgemeine Versüssungsmittel war Honig, und die Bienenzucht war damals verhältnissmässig mehr gepflegt, als heut zu Tage; man konstruirte schon Bienenstöcke aus durchsichtigen Hornplatten, um die bewundernswerthe Thätigkeit dieses Insekts zu beobachten. Und noch ein paar Details: die Gorillas werden von Plinius und seinen Vorgängern als „behaarte Menschen“ bezeichnet. Also nichts Neues, wenn manche Gelehrte des 19. Jahrhunderts den Sprung ins Blaue hineinwagen, von einer Stammesverwandtschaft des Menschen und Affen zu sprechen, und dabei ihr eigenes Bewusstsein, ihre Vernunft und Willensfreiheit sehr niedrig anschlagen, sich mit anderen Worten selbst ins Gesicht schlagen.

Plinius berichtet auch von einem Zwergvolk, welches im Innern von Afrika wohne. Diese Angabe galt so lange als unbegründete Sage, bis in der neuesten Zeit der Afrika-Reisende Schweinfurth die Thatsache bestätigte.

Im XIII. Buche berichtet Plinius von dem ausgedehnten Luxus, welcher mit Parfumerien getrieben werde. Ein schwacher Ersatz für die Seife, die von den Galliern erfunden, meist von deutschen, aber auffallenderweise hier mehr beim männlichen als beim weiblichen Geschlechte, verwendet wurde und bei den Römern und Griechen wenig bekannt war.

Die Bücher XIV. und XXIII. geben uns Kenntniss vom damaligen Weinbau, Weingewinnung und Weinsorten. Zu unserem Erstaunen ersehen wir, dass schon damals Künsteleien mit dem Weine, Weinschmiererei, getrieben würde.

Das Geschlecht der Pflanzen war schon in jener Zeit erkannt, was aus den Betrachtungen des Plinius über die Palmen hervorgeht. — Wie sehr der scharf beobachtende römische Naturforscher seiner Zeit voraneilte, geht aus seinem Ausspruche in Bd. XXXI. 29. hervor: „tales sunt aquae, qualis terra per quam fluunt qualesque herbarum quas lavant succi.“

Das sind einige Proben. Es würde zu weit führen, sie weiter auszudehnen, wozu die Verführung so nahe liegt. Wir müssen auf das Werk selbst verweisen, das der Bibliothek jedes Apothekers zur Bereicherung dienen wird.

Unser Uebersetzer Wittstein hat das grosse Verdienst, die von Plinius gemeinten und angeführten Pflanzenarten zu deuten und mit ihrem systematischen Namen zu erläutern. Dies ist in vielen Fällen ein schwieriges

Unternehmen, dem sich der durch seine gründlichen Kenntnisse in der Pflanzensystematik hiezu besonders befähigte Uebersetzer Wittstein mit ebenso grossem Geschick, als gutem Erfolg unterzog. Hierfür mögen sich die Philologen bei ihm bedanken! Aber auch wir Alle im engeren und weiteren Kreise dürfen dem Uebersetzer danken, dass er uns den so viel genannten und bisher aus Autopsie von uns so wenig gekannten alten Autor namentlich durch die erschöpfenden und zeitersparenden Anhänge, die er der Uebersetzung beigegeben hat, zugänglich machte.

Neben der soliden äusseren Ausstattung des Buches verdienen Verfasser und Verleger die Anerkennung, dass sie umsichtig zusammengewirkt haben, um das Erscheinen eines so umfangreichen Werkes in der kurzen Zeit von dritthalb Jahren zu ermöglichen. Diese Raschheit ist nur dadurch erklärlich, dass der Verfasser im Stillen vielleicht in halbes Menschenalter vorgearbeitet hatte und der Verleger mit grösstem Eifer den Druck förderte. Solch löbliches Verfahren sticht gewaltig ab von jenem unüberlegt begonnenen Herausgeben von Werken, welche kaum im Entwurfe festgestellt waren, als ihr Erscheinen begann, deren Fortsetzung nur im Schneckentempo weiter rückt, um endlich ganz ins Stocken zu gerathen und den Abnehmern ein Bruchstück von zweifelhaftem Werthe zu lassen. Von solchem Gebahren liefert das vorliegende Werk einen erfreulichen und glänzenden Gegenbeweis!

Nördlingen. *Frickhinger.*

Ueber das Vorkommen und die Bildung des Peptons ausserhalb des Verdauungsapparates und über die Rückverwandlung des Peptons in Eiweiss. — Eine zur Erlangung des Grades eines Doctors der Chemie, zur öffentlichen Vertheidigung bestimmte Abhandlung von Dr. Alexander Poehl, Mitglied des Medicinalr. b. Minist. des Innern, Docent an der Kaiserl. M. medicinischen Akademie zu St. Petersburg. Bei Carl Röttger in St. Petersburg. 1882.

Der Verfasser behandelt in dieser, einen sehr wesentlichen Beitrag zur Kenntniss des Peptons liefernden, 108 Octavseiten umfassenden Schrift in 7 Kapiteln

1) die Eigenschaften des Peptons,
2) die Darstellung und quantitative Bestimmung desselben,
3) das Vorkommen desselben, im thierischen Organismus ausserhalb des Verdauungsapparates,
4) die Bildung desselben im thierischen Organismus ausserhalb des Verdauungsapparates,
5) die Rückverwandlung des Peptons in Eiweiss,
6) das optische Verhalten desselben,
7) die Stellung des Peptons zu den genuinen Eiweisskörpern und knüpft daran einige Betrachtungen über den chemischen Bau des Peptons.

Die Arbeit zeugt von grossem Fleisse und eingehendem Studium der einschlägigen Literatur.

Die Resultate der Forschungen des Verfassers bestätigen im Allgemeinen die wesentlichen Momente der Ansichten von Prof. Eichwald über die extraintestinale Peptonbildung und von Prof. C. Schmidt über die Magenverdauung. Sie treten der bis in die jüngste Zeit hinein von einigen Forschern noch festgehaltenen Ansicht, dass das Pepton ein Zersetzungsproduct der Eiweisskörper sei, energisch entgegen und constatiren den allmählichen Uebergang des Eiweisses, ohne chemische Verwandlung des Eiweissmoleküls, in das Pepton. Sie erweisen ferner, dass die Peptonisation nicht die Funktion eines specifisch nur den Verdauungsapparat

zukommenden Enzymes ist, sondern, dass die Erscheinung, unter gewissen Umständen, verschiedenen thierischen und pflanzlichen Geweben zukomme.

Die über die Rückverwandlung des Peptons in Eiweiss, sowie über das optische Verhalten desselben angestellten Versuche geben interessante Aufschlüsse über die chemisch-physikalischen Vorgänge im Bau des Eiweissmoleküls bei der Peptonisation; der Verfasser glaubt demnach, unter allen Annahmen über die Verwandlung des Eiweisses in Pepton der „Quellungshypothese“ die grösste Wahrscheinlichkeit zuerkennen zu müssen. Es wäre demnach die Umwandlung des Eiweisses in Pepton, unter allmählicher Aufnahme einer gewissen Menge Wasser (Quellung), nur ein physikalischer Process und würde somit das Pepton, als Endproduct der Verdauung der Eiweisskörper, den höchsten Quellungszustand des Eiweisses darstellen. Es spräche auch dafür der Umstand, dass das verschiedene Verhalten der Eiweisskörper, der peptischen Wirkung gegenüber, in direktem Zusammenhange mit ihrem Quellungsvermögen stehe. — Die Rückverwandlung des Peptons zu Eiweiss sei jedenfalls auch nur durch Wasserentziehung bedingt, doch werde in diesem Falle kein dem Molekül des Peptons zukommendes Wasser, sondern nur das Quellungswasser des Peptons entzogen. Diese Rückverwandlung fände ihre Analogie in den Uebergängen der flüssigen Colloïdsubstanzen in den pektösen Zustand.

Dessau. *Theodor Pusch.*

Englisches Conversationsbuch für Pharmaceuten von Dr. Th. Barry. Berlin. Verlag von Springer. 1883.

Von Jahr zu Jahr steigert sich die Zahl der Söhne Albions, welche Deutschland bereisen und zu kürzerem oder längerem Aufenthalte sich da oder dort niederlassen. Damit gewinnt auch für den Pharmaceuten eine gewisse Bekanntschaft mit der englischen Sprache erhöhtes Interesse und kommt daher das vorliegende anspruchslose Büchlein einem bestehenden Bedürfnisse entgegen. Es enthält auf 50 Seiten gruppenweise und innerhalb der Gruppen wieder alphabetisch geordnet die englische Uebersetzung von häufig im pharmaceutischen Leben vorkommenden Worten, chirurgischen Verkaufsartikeln, Droguen, Chemicalien und pharmaceutischen Präparaten, Apparaten, Geräthen, Körpertheilen, Krankheiten, wobei meistens sowohl eine deutsche, als eine englische alphabetische Anordnung gleichzeitig durchgeführt ist und bei den Waaren sich noch der lateinische Name hinzugesellt. Ganz besonders werthvoll, aber auch dringend nothwendig ist die umfängliche Zusammenstellung der abgekürzten lateinischen Gebrauchsanweisungen, wie sie auf den englischen Recepten vorkommen, und nicht minder erwünscht werden Vielen die Maass- und Gewichtstabellen sein. Die sich anschliessenden Correspondenz-Formulare hätten zahlreicher sein und auch der Umfang der kleinen Gespräche verdreifacht werden dürfen, doch sind das kleine Wünsche, welche bei einer neuen Ausgabe ja leicht berücksichtigt werden können. Dagegen dürfte auch eine principielle Aenderung insofern nothwendig sein, als den englischen Wörtern die Aussprache in Klammer beigegeben werden sollte, wie man das in vielen deutsch-englischen Wörterbüchern findet. Man darf nicht vergessen, dass Leute, welche mit der englischen Sprache schon vertraut sind, weniger auf Anschaffung eines solchen Hülfsbüchleins angewiesen sind, den anderen aber aus demselben nur dann ein wirklicher Vortheil erwachsen kann, wenn sie die betreffenden englischen Worte auch auszusprechen vermögen. Hierzu ist aber Einzelangabe unbedingt nöthig, denn wie unberechenbar die englische Aussprache, ist ja bekannt genug. Diese Zuthat in einer neuen Auflage anzubringen, wird dem Herausgeber ohne Erhöhung des 1 M. betragenden Verkaufspreises wohl möglich sein.

Heidelberg. Dr. *Vulpius.*

Halle a. S., Buchdruckerei des Waisenhauses.

C. Bücherschau.

Anzeige.

Von dieser Zeitschrift erscheint monatlich ein Heft von 5 Bogen. Zwölf Hefte bilden einen Band. Ladenpreis für den Jahrgang 18 Reichsmark.

Empfangsanzeige.

Annal. der Chemie u. Physik 216, 3. 217, 1—3. 218, 1.
Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft 5—7.
Zeitschrift für analytische Chemie. 2.
Repertor. - - - 8.
Chemikerzeitung 29—37.
Pharmaceut. Centralanzeiger 14—17.
- Centralhalle 15—19.
Industrieblätter von Jacobsen 15—19.
Apothekerzeitung 14—18.
Centralblatt f. Agriculturchemie 2, 3.
Pharmaceut. Zeitschrift für Russland 13—17.
Zeitschrift des Allg. Oestr. Apothekerver. 11—13.
Schweizer. Wochenschrift für Pharmacie 10—17.
Nieuw Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland 5.
Annal. des Chimie et Physic. 3.
Journal de Pharmacie et de Chimie 5.
Bulletin de la société chimique 8.
Repert. de Pharmacie par Lebaigue 4
Journ. de Pharmacie d'Anvers 4.
The pharmaceut. Journ. and Transact. 667—71.
- Chimist and Druggist 4.
New Remedies of Materia medica 4.
Hoffmann, F. R., Pharmac. Rundschau 4.
Deutsch-amerikan. Zeitung 2, 3.
L'Orosi 4.
Annali di Chimica applicata 1—4.
Correspond.-Blatt deutscher Mineralwasserfabr. 4.
Löbisch's Medicinische Rundschau 4.
Schlickum, O., Commentar. L. 4.
Hager, H., Commentar d. Pharm. Germ. L. 4.
Chemisch-technischer Centralanzeiger 4.
Scientific Proceedings of the Ohio Mechan. Instit. 1.
Raspe, F., Heilquellenanalysen 5—10.
Encyclopädie der Naturw. I. 31, 32. II. 10—13.
Schneider, Centralanz. f. Optik. u. Mechan. 1.
Stutzer, Bestandth. d. wichtigsten Nahrungsm.
Wenghoeffer, L., Chemie d. C. Verbindung.
Hoffmann, F., Manual of Chemical Analysis.
Wiener, Medicinalgesetzgebung. Bd. 1.
Journ. des sciences Medicales 6—9.
Zeitschr. des landw. Ver. d. Prov. Sachsen 4.
Würzburger Wochenschrift 13—18.
Czasopismo 7, 8.

Jena, den 18. Mai 1883. *E. R.*

Halle a. S., Buchdruckerei des Waisenhauses.

ARCHIV

DER

PHARMACIE.

Zeitschrift

des

Deutschen Apotheker-Vereins.

10. Jahrgang.

Bd. 221, Hft. 6.

(Dritte Reihe. Bd. 21. Hft. 6.)

Herausgegeben vom Vereins-Vorstande unter Redaction

von

E. Reichardt.

Juni.

Mit Beiblatt No. 5 u. 6,

enthaltend die Bekanntmachungen des Vorstandes und amtliche Verordnungen.

Im Selbstverlage des Vereins.

In Commission der Buchhandlung des Waisenhauses in Halle a/S.

1883.

Redaction geschlossen am 18. Juni. Ausgegeben am 26. Juni 1883.

Nachricht.

Es wird gebeten, alle Beiträge für das Archiv an den Redacteur desselben, Hrn. Professor Dr. E. Reichardt in Jena, alle die Verwaltung des Archivs und die Mitgliederliste betreffenden Nachrichten an die „Archiv-Verwaltung" z. Z. Hrn. Med. Ass. Pusch in Dessau einzusenden.

Inhalt.

A. Originalmittheilungen.

B. Monatsbericht.

ARCHIV DER PHARMACIE.

21. Band, 6. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Die Ptomaïne und ihre Bedeutung für die gerichtliche Chemie und Toxikologie.

Von Prof. Th. Husemann in Göttingen.

Neben dem eigentlichen Leichenconiin mit dem specifischen Geruche des Fleckschierlingalkaloïds und mit den wesentlichsten charakteristischen Reactionen desselben, für dessen Vorhandensein die Autorität von Selmi und Sonnenschein spricht, kommen noch flüchtige Ptomaïne vor, welche einen coniinähnlichen, aber nicht völlig gleichen Geruch besitzen und weder mit dem Coniin noch mit einer den anderen bisher bekannten flüchtigen Pflanzenbasen identisch sind. Die bisherigen, namentlich in Deutschland gemachten Beobachtungen gestatten zwar kein sicheres Urtheil darüber, ob es sich nicht in einzelnen Fällen um ein und dieselbe Base in verschiedenen Zuständen der Reinheit handelt, durch welche gewisse abweichende Eigenschaften erklärt werden. So viel steht fest, dass eine grössere Anzahl flüssiger, flüchtiger Ptomaïne existirt, und halten wir uns deshalb nicht berechtigt, den von Hager für die flüchtigen Ptomaïne dieser Art gewählten Namen Septicin einer einzigen dieser Cadaverbasen zuzulegen.

Forensische Bedeutung haben diese Ptomaïne durch den Brandes-Krebs'schen Criminalprocess in Braunschweig, über welchen Otto in seinem Grundriss zur Ausmittelung der Gifte (1875) Mittheilungen macht. Aus den Eingeweiden des Bäckers Krebs hatten zwei Chemiker ausser Arsenik ein Alkaloïd nach dem Verfahren von Stas isolirt, welches sie für Coniin erklärten. Otto, der als Mitglied des Obermedicinal-Collegiums das ihm übergebene Alkaloïd zu prüfen hatte, kam durch genaue Untersuchung zu dem Ausspruche, dass dasselbe weder mit dem Coniin noch mit dem Nicotin

identisch sei, obschon es mit beiden sehr bedeutende Aehnlichkeit besitze, und dass es auch mit keinem bisher bekannten Pflanzenalkaloïde übereinstime. Die betreffende Fäulnissbase besass nach Otto keinen eigentlichen Coniingeruch, erinnerte vielmehr an die coniinartigen Alkaloïde, welche Sievert 1869 in den Samen von Lupinus luteus auffand. Der Geschmack war ausserordentlich bitter. Die wässrige Lösung trübte sich beim Erwärmen nicht; Goldchlorid und Platinchlorid gaben Niederschläge wie beim Nicotin, dagegen unterschied es sich von diesem durch sein krystallinisches chlorwasserstoffsaures Salz. Mit Jod in aetherischer Lösung gab es nadelförmige Krystalle von dunkelgrüner Farbe. Die chemischen Sachverständigen kamen bei der Verhandlung zu der gemeinsamen Ueberzeugung, dass es sich um ein Leichenalkaloïd handle, dagegen glaubten die Gerichtsärzte die putride Genese des Alkaloïds wegen der grossen Giftigkeit ausschliessen zu müssen. In der That zeigte dies Ptomaïn eine ausserordentliche Toxicität, indem 0,07 in wässriger Lösung subcutan injicirt einen grossen Frosch augenblicklich tödteten und 0,044 den Tod einer Taube in wenigen Minuten herbeiführten.

Die grosse Giftigkeit des fraglichen Körpers schliesst selbstverständlich in keiner Weise die Zugehörigkeit zu den Ptomaïnen aus. Es giebt in der That höchst giftige Ptomaïne. So erwähnt Selmi ein in Aether unlösliches, aber in Amylalkohol lösliches Ptomaïn, welches in die Venen eines grossen Kaninchen injicirt, den Tod in zwei Minuten unter tetanischen Convulsionen, Herzlähmung und Pupillendilatation hervorbrachte. Auch ein anderes Alkaloïd mit den gleichen Lösungsverhältnissen, aber in seinem Verhalten zum Jod verschieden, bewirkte ebenfalls beim Kaninchen Tetanus und Tod in anderthalb Stunden. Da es sich um eine Arsenikleiche handelte, konnte möglicherweise eines jener flüchtigen Arsine vorhanden sein, welche sich durch grosse Toxicität auszeichnen, so dass eins derselben nach Ciaccios Versuchen schon zu 24 Mgm. tödtlichen Tetanus erzeugte. Auch die toxikologischen Verhältnisse des Sepsins lassen die Ansicht der Braunschweigischen medicinischen Experten haltlos erscheinen.

Otto erwähnt bei Gelegenheit seiner Mittheilung über den Krebs-Brandes'schen Fall, ein anderes coniinähnliches Ptomaïn, welches in Braunschweig aus faulenden Eingeweiden junger Leute dargestellt wurde, bitteren Geschmack besass, mit Jod in ätherischer

Lösung grüne Nadeln lieferte, dem Nicotin in Bezug auf seine Niederschläge sich ähnlich verhielt und von der im Krebs'schen Leichname aufgefundenen Base sich dadurch unterschied, dass es sich schwieriger in Wasser löste und mit Salzsäure ein amorphes Salz bildete.

Nicht lange Zeit vorher war übrigens schon von W. Schwanert[1] bei der Untersuchung von bereits in Fäulniss übergegangenen Leichentheilen (Gedärmen, Leber und Milz) ein flüssiger, flüchtiger, eigenthümlich riechender basischer Körper aus den Aetherauszügen der gereinigten alkalisch gemachten Auszüge der Leichentheile in kleiner Menge gefunden und dieselbe Fäulnissbase, die ihrer leichten Flüchtigkeit und ihres eigenthümlichen Geruches wegen mit Coniin und Nicotin nicht zu identificiren war, in Organen (Milz, Leber, Nieren) einer menschlichen Leiche, welche bei etwa 30° 16 Tage gestanden hatte und vollständig in Fäulniss übergegangen war, constatirt und einer genaueren Untersuchung unterworfen. Diese Base, welche bei Abdestilliren des Aetherauszuges bei möglichst niedriger Temperatur als gelbliches, nicht festwerdendes Oel zurückblieb, ist, wenn wir von dem beobachteten, an Propylamin erinnernden Geruche absehen, schon wegen der völligen Abwesenheit des bitteren Geschmacks nicht mit der von Otto charakterisirten Base zu identificiren. Ueber die sonstigen Eigenschaften dieser Base hat Schwanert angegeben, dass ihr salzsaures Salz leicht zerfliessliche, weisse Krystalldrusen, aus kleinen, spitzen Nadeln bestehend, bildete, die sich leicht in Wasser, schwerer in Weingeist lösten und bei Natronlaugezusatz weisse, eigenthümlich riechende, unangenehme Dämpfe entwickelten. Die weingeistige Lösung der salzsauren Verbindung gab mit verschiedenen allgemeinen Alkaloïdreagentien Niederschläge, namentlich mit Platinchlorid (schmutziggelbes Präcipitat) aus mikroskopisch kleinen sechsseitigen Sternchen, Goldchlorid (blassgelb, amorph), Quecksilberchlorid (weiss, krystallinisch), jodirtem Kaliumjodid (hellbraun) und Kaliumquecksilberjodid (schmutzigweiss), nicht mit Kaliumkadmiumjodid; Gerbsäure erzeugte allmähliche Trübung, Natriumphosphormolybdat gelben, zusammenballenden Niederschlag, den Ammoniak blau färbte.

Mit concentrirter Schwefelsäure gab das Hydrochlorat anfangs farblose, allmählich schmutzig-braun-gelbe, beim Erwärmen grau-

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. VII. 1332. 1874. Arch. d. Ph. 1875. Bd. 206. S. 272.

braun werdende Lösung. Salpetersäure löste die Verbindung mit gelber Farbe. Dass der Körper leicht reducirend wirkte, ergab das Verhalten der farblosen Lösung des Hydrochlorats in natriummolybdathaltiger Schwefelsäure, die sich beim Erwärmen rasch prachtvoll blau und allmählich grau färbte; ebenso wurde die Lösung in Schwefelsäure mit Kaliumbichromat erst röthlich braun und bald blassgrün. Physiologische Versuche mit dem Schwanert'schen Ptomaïne liegen nicht vor.

Ein coniinähnliches Cadaveralkaloïd, dem vielleicht ein besonderes toxikologisches Interesse zukommt, haben Brouardel und Boutmy[1] in dem Leichname einer Frau aufgefunden, welche mit 10 anderen Personen nach dem Genusse einer gefüllten Gans unter choleriformen Erscheinungen erkrankt und nach kurzer Zeit zu Grunde gegangen war. Dieselbe Base wurde auch in dem Reste der Gans, welche die Erkrankungen hervorgerufen hatte, constatirt. Brouardel und Boutmy heben den sehr ausgesprochenen Geruch nach Mäuseharn, die Flüchtigkeit und die Schärfe der Dämpfe beim Erhitzen, die orangerothe Fällung mit Natriumphosphormolybdat, den kermesbraunen Niederschlag mit jodirtem Jodkalium, den violetten mit Goldchlorid und die weisse Fällung mit Tannin als Eigenschaften hervor, welche die Base dem Coniin identisch erscheinen liessen, doch färbte dieselbe sich unter dem Einflusse von Chlorwasserstoffsäure in Dampfform nicht roth wie Coniin, sondern blieb vollständig farblos. Auch entwickelte sie bei Behandlung mit einem Gemenge von Schwefelsäure und Kaliumbichromat keinen Geruch nach Buttersäure. Letztere Reaction unterscheidet dieselbe ganz speciell von dem eigentlichen Leichenconiin nach Sonnenschein und Selmi.

Brouardel und Boutmy heben hervor, dass das fragliche Ptomaïn beim Frosche nicht die Vergiftungssymptome des Coniins erzeugte. Es wirkte toxisch, doch ist leider in der Arbeit nicht bemerkt, in welcher Weise. Es ist dies um so mehr zu bedauern, da das Vorhandensein eines Ptomaïns von gleichen chemischen und physiologischen Effecten in einem verdorbenen Nahrungsmittel und in dem Leichname einer damit vergifteten Person die Annahme nahe legt, dass das fragliche Ptomaïn Ursache jener tödtlich verlaufenen Intoxication war. Jedenfalls ist diese Beobachtung von

---

1) Ann. d'hyg. publ. 1880. Oct. p. 253. Arch. d. Ph. 1881. Bd. 219. S. 462.

Brouardel und Boutmy eine weitere Stütze für die von uns bereits vor vielen Jahren aufgestellte Ansicht, dass die Entdeckung der Ptomaïne berufen sei, Licht über jene dunklen Krankheiten zu verbreiten, welche durch den Genuss zersetzter Nahrungsmittel hervorgerufen sind.

Am ähnlichsten von derartigen Basen scheint dem Coniin ein Ptomaïn gewesen zu sein, welches Marquardt im Jahre 1865 bei der Prüfung auf Alkaloïde sowohl durch Destillation des Untersuchungsobjects mit Magnesia als auch durch Extraction mittelst Alkohols und Oxalsäure erhielt. Diese Base, welche sich vom Coniin nur dadurch unterschied, dass die wässrige Lösung beim Erwärmen sich nicht trübte, ist offenbar das erste Ptomaïn, welches bei einer gerichtlich-chemischen Untersuchung aufgefunden wurde. Wenn in neuerer Zeit der französische Chemiker Gautier dem um die Kenntniss der Ptomaïne so hochverdienten Selmi die von diesem nicht einmal in Anspruch genommene Priorität der Entdeckung der Cadaverbasen zu seinen Gunsten streitig gemacht hat, so kann es doch keinem Zweifel unterliegen, dass vor Gautier bereits verschiedene deutsche Chemiker Ptomaïne gesehen haben und dass ausser dem Sepsin von Bergmann und Dragendorff und dem atropinähnlich wirkenden Sonnenschein-Zuelzer'schen Körper auf das coniinähnliche Ptomaïn mehrere Jahre früher als die von Gautier nach 1870 beobachtete Base entdeckt worden sind. Interessant ist, dass Marquardt noch ein zweites Mal Gelegenheit hatte, und zwar in Gemeinschaft mit Goeden, im August 1868 eine coniinähnliche Cadaverbase zu finden. An Interesse gewinnt diese noch dadurch, dass auf Marquardt's Antrag ein Theil der Leichenauszüge an Sonnenschein in Berlin zu weiterer Prüfung geschickt wurde und dass dieser darin weder Coniin noch irgend ein anderes Alkaloïd finden konnte. Marquardt, der den basischen Körper stets als Fäulnissproduct thierischer Substanz betrachtet hatte, erklärte sich den negativen Befund Sonnenschein's aus einer weiteren Zersetzung der fraglichen Auszüge, doch ist es nicht unmöglich, zumal im Hinblicke auf den weiter unten zu besprechenden Liebermann'schen Körper, dass derselbe vielleicht auch aus saurer Lösung von Aether aufgenommen wurde und deshalb bei dem für die Abscheidung des atropinähnlich wirkenden Ptomains benutzten Verfahren verloren ging. Jedenfalls hat Hager[1] Recht, wenn er

1) Pharmaceutische Centralhalle XV. No. 52. 1874.

bei Besprechung des von ihm als Septicin bezeichneten Körpers Marquardt als den eigentlichen Entdecker der Ptomaïne hinstellt.

Den Uebergang von den coniinähnlichen Basen zu den fixen Ptomaïnen bildet ein von Leo Liebermann in dem Leichname eines an Arsenikvergiftung Verstorbenen bei der Untersuchung auf Alkaloïde nach der Methode von Stas-Otto nach dem Verdunsten des Aetherauszuges aus alkalischer Lösung erhaltenes Ptomaïn, welches während des Verdunstens gelbe ölige Tropfen bildete, aber nach vollständiger Evaporation des Aethers als harzige, bräunliche Masse zurückblieb, die sich in Wasser zu einer trüben, stark alkalischen Flüssigkeit löste, deren Trübung beim Erwärmen noch stärker zu werden schien. In der wässrigen Lösung dieser aus einem schon ziemlich faulen Magen und Inhalt gewonnenen Substanz und in der Lösung ihres Hydrochlorats erzeugte Gerbsäure weisse, Jodjodkalium braune, später dunkelbraune, Phosphormolybdänsäure gelbe und Kaliumquecksilberjodid weisse Fällung; Gold- und Platinchlorid kein Präcipitat, Sublimat weisse Trübung. Chlorwasser gab starke weisse Trübung, concentrirte Schwefelsäure bei längerem Stehen schwach röthlich violette Färbung, concentrirte Salpetersäure nach dem Verdunsten einen gelblichen Fleck. Liebermann überzeugte sich davon, dass die Base im Oelbade bei 200° C. nicht überdestillirte. Die damit angestellten Vergiftungsversuche, bei welchen einige Dgm. mit etwas Weizenmehl zu einem Teig geknetet in Pillenform an eine Taube gefüttert wurden, hatten negatives Resultat. Der Geruch der Base war eigenthümlich, der Geschmack etwas säuerlich, schwachbrennend.

An die coniinähnlichen Basen reiht sich das von Wolckenhaar[1] in dem Leichname einer durch übermässigen Schnapsgenuss zu Grunde gegangenen Frau aufgefundenes Ptomaïn, welches jedoch dem Nicotin näher steht als dem Coniin. Wolckenhaar fand, indem er die Otto'sche Methode zur Untersuchung auf Alkaloïde anwandte, nach Ausschütteln der alkalischen wässrigen Lösung mit Aether, dass eine Probe des ätherischen Auszuges beim Verdunsten in einem Uhrgläschen Tröpfchen einer ölartigen Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruche hinterliess, der an Nicotin erinnerte, und

1) Correspondenzblatt des Vereins analytischer Chemiker, Jahrgang 1. No. 9 und 10. 1878.

deren sonstige Eigenschaften dem Nicotin ähnlicher als dem Coniin waren, indem einerseits die in Wasser leicht lösliche Base eine beim Erwärmen sich nicht trübende Solution und andererseits letztere, mit einigen Tropfen Salzsäure übersättigt, keinen krystallinischen Rückstand gab, sondern einen amorphen durchsichtigen Firniss hinterliess. Bei einer genaueren vergleichenden Untersuchung zeigte sich indessen auch die Verschiedenheit des Ptomaïns vom Nicotin. Der Geruch des ersteren war betäubend, mehr demjenigen frischer Mohnköpfe ähnlich, stärker als der des Nicotins und nicht ätherartig. An der Luft veränderte sich die Farbe zwar in braungelb; es trat dabei jedoch keine Verharzung, vielmehr vollständige Verdunstung ein. Das salzsaure Salz des Ptomaïns entsprach in seinem Geruch nicht dem des Nicotinhydrochlorats und zeigte auch nach längerer Zeit unter dem Mikroskope keine Spur von Krystallbildung. Das Ptomaïn löste sich sofort in Wasser, ohne vorhergehende Trübung, und die Solution schmeckte nicht bitter, sondern schwach brennend scharf. Gerbsäure erzeugte darin wie in Nicotinlösung eine weisse Trübung, ebenso Jodlösung einen braunen Niederschlag, doch war letzterer nicht so intensiv gefärbt, mehr gelbbraun und bei Weitem schwächer. Mit der Lösung des salzsauren Ptomaïnsalzes gab Phosphormolybdänsäure gelben Niederschlag, Kaliumquecksilberjodid weisse Fällung und Gerbsäure weisse Trübung wie bei dem entsprechenden Nicotinsalze, dagegen gab Kaliumwismuthjodid in der Ptomaïnsalzlösung einen mehr rothgelben Niederschlag und neutrale Goldchloridlösung ein nicht flockiges, blass gelbes Präcipitat. Quecksilberchlorid wirkte nicht fällend und Platinchlorid erst nach einiger Zeit. Eine ätherische Lösung des Ptomaïns gab auf Zusatz einer gleichen Menge ätherischer Jodlösung selbst nach stundenlangem Stehenlassen weder Ausscheidung von Harz noch irgend welche Krystallbildung.

Die Verschiedenheit dieses Ptomaïns, welches Wolckenhaar auch aus den in sehr starke Fäulniss übergegangenen Nieren und aus der Leber nach demselben Verfahren erhielt, geht auch aus den toxikologischen Experimenten hervor, indem weder 0,03 intern noch 0,06 subcutan bei einem jungen Kaninchen toxisch wirkten.

Neben den in diesen und in unseren früheren Artikeln besprochenen Ptomaïnen sind Fäulnissbasen von differenten Eigenschaften noch in verschiedenen gerichtlichen Untersuchungen gefunden worden, ohne dass sich jedoch eine so ausgesprochene Analogie gegen

eine bestimmte Pflanzenbase zeigt. Die meisten derartigen Beobachtungen rühren von Francesco Selmi her und nach dem Vorgange des der Wissenschaft zu früh entrissenen italienischen Toxikologen wollen wir dieselben nach ihrem Verhalten zu verschiedene Lösungsmitteln in verschiedene Kategorien bringen:

1) Ptomaïne, welche aus sauren Flüssigkeiten in Aether übergehen. — Selmi hat Ptomaïne dieser Art nur in Leichen aufgefunden, welche nicht länger als einen Monat vergraben waren. Dieselben verhielten sich gegen Tannin, Jodjodwasserstoffsäure und Goldchlorid wie Pflanzenbasen, gaben dagegen theilweise keinen Niederschlag mit Mercurbichlorid. Nach Verdampfen von 2 oder 3 Tropfen ihrer wässrigen Lösung rief die Application von 3 Tropfen Chlorwasserstoffsäure und 1 Tr. Schwefelsäure beim Erwärmen schön violette Färbung hervor, und etwas weniger deutlich resultirte rothviolette Farbe bei ausschliesslicher Anwendung von Schwefelsäure in gleicher Weise. Salpetersäure färbte dieselben gelb. Einige reducirten Jodsäure, andere nicht.

Merkwürdig ist das Vorkommen eines Ptomaïns dieser Kategorie, welches, zur Trockne verdampft, mit Schwefelsäure erwärmt und hierauf mit Natriumbicarbonat neutralisirt, einen angenehmen aromatischen Geruch entwickelte, der nur langsam auftrat, jedoch sehr dauernd war und bis zum folgenden Tage anhielt. Diese Reaction könnte bei gerichtlich-chemischen Processen auf Atropin bezogen werden, doch geht dieses aus saurer Lösung nur spurweise in Aether über, und ausserdem ist die Wirkung des fraglichen Ptomaïns von der des Atropins völlig verschieden, da es zwar auf Frösche tödtlich wirkt und dabei auch in sehr geringem Grade Mydriasis erzeugt, dagegen bei localer Application auf das Auge eines Warmblüters die Pupille nicht erweitert. Mit dem Sonnenschein-Zuelzer'schen Alkaloïde, welches wie Atropin aus alkalischer Lösung in Aether übergegangen war und mikroskopische Krystalle bildete, deren wässrige Lösung in sehr geringer Menge nicht allein von der Conjunctiva aus mydriatisch wirkt, sondern auch bei Infusion die Herzschlagzahl steigert und Stillstand des Darmes bedingt, hat dieses Ptomaïn nichts zu thun. Eigenthümlich ist aber, dass die aus saurer Flüssigkeit in Aether übergegangenen Ptomaïne häufig die Eigenschaft besitzen, beim Stehen in saurer Lösung, mitunter unter Farbenveränderung, spontan aromatischen Blumengeruch zu entwickeln.

Die fraglichen Ptomaïne würden besonders geeignet sein, bei einer forensischen Analyse mit Digitalin verwechselt zu werden, das aus saurer Lösung von Aether aufgenommen wird. Nach den Erfahrungen von Selmi kommt keinem aus saurer Flüssigkeit in Aether übergehenden Ptomaïne die bekannte Reaction, welche Digitalin mit Schwefelsäure und Brom giebt, zu. Rörsch und Fassbender, welche bei einer gerichtlich-chemischen Untersuchung in Leber, Milz und Nieren ebenfalls ein aus saurer Lösung in Aether übergehendes Ptomaïn erhielten, dessen wässrige Lösung mit Phosphormolybdänsäure in Analogie mit Digitalinsolution einen Niederschlag gab, der sich beim Erwärmen mit grüner Farbe löste und nach Ammoniakzusatz sich intensiv blau färbte, konnten durch das Fehlen jeden bitteren Geschmackes sich von der Abwesenheit des Digitalins überzeugen. Es ist zu vermuthen, dass Ptomaïne dieser Art auch bei der gewöhnlichen Fäulniss entstehen, ja dass dieselben auch in nicht faulenden Organen sich finden, in specie in der Leber, da auch Rörsch und Fassbender bei Behandlung einer frischen Ochsenleber einer aus sauren wie aus alkalischer Lösung in Aether übergehenden alkaloïdischen Körper erhielten, wie auch Professor Gunning bei Gelegenheit der sog. Middelburger Wurstvergiftung ein analoges Ptomaïn aus der Leber gewann. Zu den Ptomaïnen dieser Art gehört auch die von Liebermann untersuchte coniinähnliche, aber nicht flüchtige Leichenbase, welche sowohl aus alkalischer als aus saurer Lösung in Aether überging. Ein aus saurer Lösung in Aether übergehendes Ptomaïn hat auch Trottarelli (1880) aus dem Gehirne eines Mannes, aus dessen Herz, Leber und Blut früher kein Ptomaïn abgeschieden werden konnte und dessen Eingeweide giftfrei gefunden waren, dargestellt. Das Sulfat dieses Ptomaïns gab beim Verdunsten einen aromatisch riechenden und adstringirend schmeckenden Rückstand und lieferte mit Tannin, Quecksilberchlorid, Platinchlorid und Pikrinsäure keine Fällung oder Trübung, mit Jodjodkalium und jodirter Jodwasserstoffsäure kaffeebraune Fällung. Schwefelsäure erzeugte Purpurfärbung, Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure dunkelrothe Farbe. An der Luft färbte sich der Rückstand des Sulfats schwärzlich und löste sich nicht wieder vollständig in Wasser auf, so dass eine Art Verharzung stattgefunden haben muss. Auf Frösche hatte das Ptomaïn keine toxische Wirkung.

2) Ptomaïne, welche aus alkalischer Flüssigkeit in Aether übergehen. — Nach Selmi haben die Ptomaïne dieser

Art die Eigenschaft, verschiedene Farbenreactionen zu geben und mitunter krystallisirte Producte zu liefern, so wie die Tendenz zur Zersetzung, wobei alkalische Dämpfe sich entwickeln, welche einen höchst charakteristischen Leichengeruch oder andere etwas davon abweichende Gerüche zeigen. Physiologisch geprüft bedingen sie häufig vorübergehende Pupillenerweiterung, Zunahme und in anderen Fällen Abnahme der Herzschlagzahl und in der Regel Abnahme der Athembewegungen; bei 18 Versuchen stand 6mal das Froschherz in Systole still. Sie reagiren sämmtlich alkalisch, einzelne in bedeutendem Grade, und besitzen durchgängig einen stechenden, etwas scharfen Geschmack, welchem ein Gefühl von Vertaubung der Zunge und von Constriction des Schlundes nachfolgt; doch tritt bei einigen die Bitterkeit in den Vordergrund, nach Selmi besonders bei Ptomaïnen aus fauligen Eingeweiden, welche längere Zeit in Alkohol aufbewahrt wurden. Mit Platinchlorid, Kaliumsilbercyanid und Kaliumbichromat gaben die meisten Ptomaïne dieser Art keinen Niederschlag.

Charakteristisch für einzelne dieser Ptomaïne ist die Violettfärbung, welche beim Betropfen des Verdunstungsrückstandes mit Schwefelsäure und langsamem Erwärmen hervortritt; andere gaben diese Farbenreaction nicht. Fast alle Ptomaïne dieser Art reduciren Jodsäure nach Art des Morphins, bedingen in Kupferacetatlösungen augenblicklich gelbrothen Niederschlag, geben mit Phosphormolybdänsäure anfangs violette, später blaue Färbung und wirken ferner reducirend auf Chlorgold, Kaliumbichromat mit Schwefelsäure und Eisenchlorid, an dem sich die Reduction durch Einträufeln eines Tropfens einer Lösung von rothem Blutlaugensalz erkennen lässt. Die Farbenreaction mit Schwefelsäure wird deutlicher und permanenter, wenn man den Ptomaïnen zuerst Chlorwasserstoffsäure und später Schwefelsäure hinzusetzt. Auch giebt Chlorwasserstoffsäure für sich beim Erwärmen die betreffende Färbung, zwar weniger intensiv, aber dadurch charakteristischer, dass dieselbe bei eintägigem Stehen an der Luft in der Wärme sich in Blau verwandelt.

Mehrere Ptomaïne dieser Art, welche die Reaction mit Schwefelsäure nicht geben, färben sich dagegen schön rosenroth, wenn man sie zuerst mit Jodsäure, dann mit Schwefelsäure und schliesslich mit Natriumbicarbonat behandelt. Alle scheinen sich mit Salpetersäure beim Erwärmen und späterem Zusatze von kaustischem Kali goldgelb zu färben; einzelne bringen mit Phosphorsäure Violett-

färbung hervor. Krystallinische Verbindungen werden namentlich beim Behandeln dieser Ptomaïne mit Jodjodwasserstoffsäure, jedoch nur bei Verwendung von sehr reinem Material erhalten. Von den Ptomaïnen dieser Kategorie ist nach Selmi eins von solcher Alkalinität, dass in der Lösung desselben ein Kohlensäurestrom einen weissen Niederschlag eines Ptomaïncarbonats hervorbringt. Ein anderes Ptomaïn giebt beim Behandeln mit Baryt und Wiederaufnahme in Aether einen höchst angenehm riechenden Rückstand, der an Zimmt, Storax und Orangeblüthen, daneben aber auch an Weissdorn erinnert. Noch andere zeigen bei Behandlung mit Salzsäure und Schwefelsäure nicht nur die erwähnte Farbenreaction, sondern beim Stehenlassen Weissdornblüthengeruch.

Zu der Kategorie der aus alkalischer Flüssigkeit in Aether übergehenden Ptomaïne gehört die Mehrzahl der Fäulnissbasen, welche von anderen Gerichtschemikern aufgefunden wurden, insofern dieselben sich des Verfahrens von Stas bedienten und dabei statt eines Alkaloïds ein fixes Ptomaïn erhielten. Zu derselben gehört auch der Sonnenschein-Zuelzer'sche atropinähnliche Stoff, sowie das nicht krystallinische Ptomaïn von Rörsch und Fassbender, soweit solches nicht auch aus saurer Lösung in Aether übergeht, ferner die von van Gelder untersuchten Ptomaïne, von denen das eine von Schwefelsäure nicht violett, sondern beim Erwärmen gelb gefärbt wurde, ebenso die nicotinähnliche Base von Wolckenhaar.

Zu dieser Abtheilung gehören auch die von Brouardel und Boutmy beschriebenen Ptomaïne, von denen die coniinähnliche flüchtige Base bereits früher erledigt wurde. Unter diesen Ptomaïnen bot das eine eine ausserordentliche Aehnlichkeit mit Veratrin, indem es einerseits mit Schwefelsäure nicht in der Kälte, wohl aber beim Erwärmen sich violett färbte, andererseits durch eine Mischung von Schwefelsäure und Baryumbioxyd in der Kälte ziegelroth und beim Erwärmen violett wurde und durch kochende concentrirte Salzsäure kirschrothe Färbung annahm. Von Veratrin unterschied es sich indessen dadurch, dass es Ferricyankalium, das nach Brouardel und Boutmy charakteristische Reagens für Ptomaïne, auf der Stelle reducirte. Das fragliche Ptomaïn bot ausserdem bei subcutaner Injection am Frosche nicht die für Veratrin charakteristischen krampfhaften Muskelcontractionen.

Erwähnenswerth ist, dass diese Cadaverbase wahrscheinlich in dem ältesten der bisher auf Ptomaïne untersuchten Leichname aufgefunden wurde. Es handelt sich um eine fast ganz in Fett übergegangene Leiche, welche 18 Monate in der Seine gelegen hatte.

Ein zweites Ptomaïn, welches die beiden französischen Experten untersuchten, hatte die Eigenthümlichkeit, dass es in zwei ganz verschiedenen Cadavern unter höchst heterogenen Umständen aufgefunden wurde. Das eine Mal handelte es sich um ein durch Kohlendunst ersticktes Individuum, dessen Leichnam am 26. December 1879 in die Morgue gebracht wurde und bei der damals herrschenden höchst intensiven Kälte bald vollständig gefror und in diesem Zustande bis zum Februar 1880 verblieb. Eine unmittelbar nach dem Aufthauen vorgenommene chemische Untersuchung der Eingeweide erwies die Abwesenheit jeder giftigen Substanz und auch jedes Ptomaïns, dagegen resultirte bei einer 8 Tage später gemachten Analyse die in Rede stehende Cadaverbase. In dem zweiten Falle handelte es sich um einen mit Blausäure Vergifteten, dessen Leiche erst mehrere Tage nach dem Tode in das Laboratorium eingeliefert war. Das fragliche Ptomaïn gab mit Tannin weissen, mit Goldchlorid gelblich weissen, mit Jodjodkalium braunen und mit Silbernitrat weissen, später von Reduction des Silbers gefolgten Niederschlag; Pikrinsäure, Platinchlorid und Quecksilberchlorid erzeugten keine Fällung. Auf Jodsäure und Kaliumbichromat mit Schwefelsäure wirkte das Ptomaïn reducirend, während es Fröhde's Reagens und Eisenchlorid nicht veränderte. Schwefelsäure färbte es in der Kälte braunviolett, später schwärzlich, salpetrige Säure und Salpetersäure intensiv gelbbraun.

Ein drittes, festes und krystallinisches Ptomaïn wurde von Brouardel und Boutmy in der Leiche eines an Arsenikvergiftung zu Grunde gegangenen Mannes gefunden. Diese Base gab Niederschläge mit Mayer's Reagens, Jodjodkalium, Kaliumquecksilberjodid und Tannin, reducirte Jodsäure unter Freiwerden von Jod, färbte sich aber nicht mit Eisenchlorid blau, wurde von Salpetersäure gelb gefärbt und glich dem Veratrin in dessen Farbenreactionen mit concentrirter Schwefelsäure und einem Gemische von Schwefelsäure und Baryumbioxyd. Zu einem Mgm. wirkte es auf Frösche nicht toxisch, was Veratrin jedenfalls gethan haben würde.

Ein viertes festes Ptomaïn, welches Brouardel und Boutmy aus dem Leichname eines an Asphyxie Gestorbenen abschieden, gab

mit Tannin weissen, auf Zusatz von Salzsäure zunehmenden Niederschlag, mit Jodjodkalium kermesbraunes, mit Phosphormolybdänsäure weisses reichliches und mit Mayer's Reagens hellgelbes Präcipitat; auch Pikrinsäure gab einen reichlichen hellgelben Niederschlag. Chlorgold fällte gelblichweiss, Platinchlorid und Quecksilberchlorid gaben keinen Niederschlag. Mit Silbernitrat trat weisse Fällung und später Absatz von metallischem Silber, schliesslich Rosafärbung der Flüssigkeit ein. Auf Jodsäure wirkte das Ptomaïn stark reducirend; mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat gab es intensive Grünfärbung, dagegen weder mit Fröhde's Reagens noch mit Eisenchlorid Reaction. Schwefelsäure erzeugte beim Erwärmen violette, salpetrige Säure gelbbraune Färbung. Dieses Ptomaïn wirkte zu 10 Tr. wässriger Lösung seines Sulfats tödtlich auf einen Frosch unter zunehmender Trägheit und Schwäche, Schliessen der Augen und Verlangsamung der Herzschläge; completer Herzstillstand (ob systolischer oder diastolischer ist nicht gesagt) erfolgte in anderthalb Stunden.

Ein ungiftiges Ptomaïn erhielt Trottarelli aus dem anderthalb Jahre in Spiritus aufbewahrten Gehirne eines nicht an Vergiftung zu Grunde gegangenen Mannes beim Ausschütteln der alkalischen Auszugsflüssigkeit mittelst Aether. Das Sulfat dieser Base bildete eine Krystallmasse von eigenthümlichem angenehmem Geruche und scharfem Geschmacke. Die Lösung desselben gab mit Tannin grauen, mit Sublimat weissen, mit Jodjodkalium weissen dunkelkaffeebraunen, mit jodirter Jodwasserstoffsäure orangefarbenen und mit Platinchlorid gelblichen, später durch Reduction purpurfarbenen Niederschlag. Pikrinsäure gab keine Trübung. Das Ptomaïnsulfat reducirte Jodsäure, Ferrisalze und Kaliumbichromat in Gegenwart von Schwefelsäure, gab mit kalter und concentrirter Schwefelsäure Purpurfärbung, mit Salpetersäure und Kali röthlich-gelbe, mit Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure rothbräunliche und mit Jodsäure, Schwefelsäure und Natriumbicarbonat eine dauernde violettschwarze Färbung.

3) In Aether nicht lösliche, dagegen in Chloroform übergehende Ptomaïne. — Selmi bezeichnet diese Kategorie von Cadaverbasen als stark alkalisch reagirend, von stechendem, Betäubungsgefühl der Zunge hervorrufendem, manchmal scharfem und mehr oder weniger bitterem Geschmacke, und als leicht zersetzlich, namentlich beim Verdunsten des Chloroforms in niederer Temperatur, wobei der Rückstand theilweise seine Löslichkeit in Chloroform

einbüsst und sich alkalisch reagirende Dämpfe entwickeln, welche mitunter angenehmen, meist aber unangenehmen Geruch, bisweilen nach Coniin zeigen. Sie reduciren im Allgemeinen Jodsäure, geben mit Jodjodwasserstoffsäure nicht selten krystallinische Producte und mit Schwefelsäure oder Fröhde's Reagens Farbenreactionen (Rothfärbung).

Ein von Trottarelli aus einem anderthalb Jahre in Spiritus aufbewahrten Gehirne abgeschiedenes Ptomaïn dieser Art hatte keine giftige Wirkung. Das Sulfat gab mit Tannin grauen, mit Jodjodkalium dunkelrothen, mit jodirter Jodwasserstoffsäure hellgelben und mit Platinchlorid gelblichen, später purpurfarbenen Niederschlag, mit Pikrinsäure grünliche Trübung und mit Mercurchlorid weder Trübung noch Fällung. Das Ptomaïn reducirte Jodsäure, Ferrisalze und Kaliumbichromat in Gegenwart von Schwefelsäure und gab verschiedene Farbenreactionen, so mit Schwefelsäure (rothbraun), mit Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure (dunkelroth), mit Schwefelsäure und Bromwasser (vorübergehend röthlich), mit Salpetersäure und Kali (röthlich), endlich mit Jodsäure, Schwefelsäure und Natriumbicarbonat (Färbung von der Farbe des Kupferoxyduls. Dieses Ptomaïn zeigte den von Trotarelli beobachteten, in Aether löslichen Ptomaïnen gegenüber ein verschiedenes Verhalten gegen Nirroprussidnatrium und Palladiumnitrat. Bei dem Sulfate der in Aether löslichen Ptomaïne entstand beim Versetzen mit Nitroprussidnatrium keine Veränderung, dagegen beim weiteren Zusatz von Palladiumnitrat ein flockiger Niederschlag von grüner Farbe, der beim Erwärmen in Rothbraun überging. Bei dem in Chloroform löslichen Ptomaïne war das Verhalten insofern verschieden, als die beim Erwärmen des Präcipitats hervortretende Farbe nicht rothbraun, sondern röthlich-grün war.

4) In Aether und Chloroform unlösliche, dagegen in Amylalkohol übergehende Ptomaïne. — Selmi hat mehrere verschiedene Ptomaïne dieser Art, ein ungiftiges und verschiedene giftige, beobachtet. Das nicht toxisch wirkende, welches er vorzugsweise aus dem Gehirn und der Leber erhielt, reducirte Jodsäure nicht, gab aber mit Jodjodwasserstoffsäure einen unter dem Mikroskope anfangs in braunen Krystallen auftretenden, später in Tröpfchen sich auflösenden Niederschlag. Bei einer anderen Gelegenheit erhielt Selmi ein im Amylalkohol lösliches und mit Jodjodwasserstoffsäure braune, lange Krystalltafeln bildendes Ptomaïn, welches bei einem

grossen Kaninchen, in die Venen injicirt, den Tod in zwei Minuten unter tetanischen Convulsionen, Herzparalyse und Pupillenerweiterung bedingte. Aus einem ein Jahr lang begraben gewesenen Leichname isolirte Selmi ein Ptomaïn, welches keine Krystalle gab, aber heftig giftig wirkte, indem es bei einem Kaninchen tetanische Convulsionen, Mydriasis und Tod in $2^1/_2$ Std. bedingte. Dieses Ptomaïn war noch von einem zweiten begleitet, dessen physiologische Wirkungen jedoch wegen ungenügender Mengen nicht constatirt werden konnten.

Das Uebertreten von Ptomaïnen in Amylalkohol hat auch Felletar bei Gelegenheit einer gerichtlichen Untersuchung von Leichentheilen, welche, 16 Tage nach dem Tode mit Weingeist übergossen, 4 Monate lang in einem nur mit Blase und Papier verbundenen Gefässe aufbewahrt waren, constatirt; die von Felletar isolirte Substanz wirkte nicht reducirend auf Jodsäure und gab auch keine Farbenreactionen, welche eine Verwechslung mit Pflanzenalkaloïden möglich machten.

Aller Wahrscheinlichkeit nach gehört auch ein von Dragendorff[1] 1867 beobachteter Körper in der Leber eines mit Morphin Vergifteten hieher, doch könnte es sich auch um Oxydimorphin handeln. Während aus Magen und Mageninhalt und ebenso aus dem Harne relativ grosse Mengen Morphin (aus dem Magen fast 0,16) nachgewiesen wurden, konnte aus 1344 g. der Leber kein Morphin abgeschieden werden. Dieses Resultat ergab sich sowohl bei einer wenige Tage nach dem Tode als bei einer zwei Monate später vorgenommenen Untersuchung. Bei beiden Analysen wurde jedoch mit Amylalkohol ein Körper extrahirt, der „merkwürdiger Weise", wie es in Dragendorff's Mittheilung heisst, mit Kaliumwismuthjodid reichlichen Niederschlag, wie er für die meisten Alkaloïde charakteristisch ist, gab, dagegen nicht die Reactionen des Morphins gab. Dass es sich um ein Ptomaïn handle, wurde damals nicht erkannt. Auch im Jahre 1871 erhielt Dragendorff[2] aus der Leiche eines unter verdächtigen Umständen verstorbenen Mannes, in welcher übrigens giftige Substanzen nicht nachgewiesen werden konnten, mittelst Chloroform- und Amylalkoholausschüttelung sowohl des sauren, wässrigen Auszuges als mittelst Amylalkoholausschütte-

---

1) Beiträge zur gerichtl. Chemie einzelner organischer Gifte (Petersb. 1872. p. 35.)

2) Ebendas. 294.

lung des ammoniakalischen wässrigen Extracts der wichtigsten Organe amorphe Rückstände, welche in schwefelsaurer Lösung durch alle wichtigeren Gruppenreagentien für Alkaloïde (auch durch Kaliumbichromat, Pikrinsäure, Kaliumkadmiumjodid u. s. w.) gefällt wurden, mit concentrirter Schwefelsäure übergossen sich mit rothbrauner Farbe lösten, welche Lösung bei mehrstündigem Stehen sich intensiv bräunte und auf Zusatz von etwas Salpetersäure sich blassgelb färbte, endlich mit Fröhde's Reagens anfangs röthlich, dann sehr schnell bläulich, in einigen Minuten königsblau und nach einigen Stunden dunkelgrün wurden. Dieselben gaben weder die Schwefelsäurereaction des Narcotins noch die Bromwasserreaction des Digitalins und bläueten Eisenchlorid nicht. Dass diese Reactionen im Wesentlichen denen entsprechen, welche Selmi für diejenigen Ptomaïne ergiebt, welche aus saurer Lösung in Aether übergehen, liegt auf der Hand. Jedenfalls wirkten dieselben physiologisch weniger intensiv wie die von Selmi aus alkalischer Flüssigkeit mit Amylalkohol ausgeschiedenen. Dragendorff konnte ausser einer geringen Verlangsamung der Herzthätigkeit und Abschwächung der Reflexthätigkeit, die am relativ deutlichsten bei der ammoniakalischen Ausschüttelung des Magens beobachtet wurden, nichts Auffallendes bemerken. Dragendorff glaubt sogar, dass diese Symptome durch einen sehr geringen Rückstand von Amylalkohol veranlasst sein könnten, der aus dem Verdunstungsrückstande nicht beim Erwärmen zu entfernen war. Dass sehr geringe Mengen Amylalkohol Frösche zu lähmen im Stande sind, ist eine bekannte Thatsache,[1] doch sind die enorm toxischen Verhältnisse der von Selmi abgeschiedenen Ptomaïne nicht auf Spuren von Amylalkohol zurückzuführen. Im Uebrigen bestätigt auch Moriggla[2] in Gemeinschaft mit Battesteni, dass sich gerade mit Amylalkohol die giftigsten Ptomaïne extrahiren lassen.

5) Ptomaïne in den mit Aether und Amylalkohol erschöpften Leichentheilen. — Der Umstand, dass die mit den gewöhnlichen Auszugsmitteln erschöpften Cadaverextracte Jodsäure reducirten, führte Selmi zur Auffindung eines in Wasser leicht

1) Vgl. Bergeron und L'Hôte. Compt. rend. CXI. 7. 1880. Arch. d. Ph. 1881. Bd. 219. S. 132.

2) Bericht d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin. 1876. p. 197. Raffaele, La putrefazione sotto il rapporto della medicina legale. Napoli. 1879. p. 148.

löslichen, fast geschmackfreien Ptomaïns, das mit Schwefelsäure keine Farbenreactionen gab, mit Kalilauge Ammoniakgeruch und einen nicht genau definirbaren Nebengeruch gab, ein in mikroskopischen, schön verästelten, weissen Krystallen krystallisirendes Acetat lieferte und zwar mit Mercurbichlorid, Jodjodwasserstoffsäure und Goldchlorid Niederschläge gab, nicht aber mit Tannin, Pikrinsäure, Kaliumquecksilberjodid, Kaliumcadmiumjodid, Kaliumwismuthjodid, Kaliumsilbercyanid. Silbernitrat, Kaliumbichromat und bromirter Bromwasserstoffsäure. Dass in wässriger Leichenauszügen nach Extraction mit Aether und Amylalkohol noch giftige Ptomaïne zurückbleiben, hat Moriggia bei seinen ausführlichen Untersuchungen über das Leichengift constatirt.

(Fortsetzung im nächsten Heft.)

Die Braunschweiger Apotheken-Register.

Von Dr. C. Grote in Braunschweig.

Gelegentlich einer auf Veranlassung des Herrn Prof. Flückiger hier am Ort vorgenommenen Nachforschung nach alten Angaben über Cortex Cascarillae habe ich in unserer städtischen Bibliothek eine Reihe alter Actenstücke gefunden, welche für die Geschichte der Pharmacie von grossem Werth sind, indem sie einen genauen Einblick in den Arzneischatz früherer Zeiten gewähren und des Interessanten soviel enthalten, dass eine Mittheilung eines Theiles, wenigstens im Auszuge, nicht unangemessen erscheint.

Die hiesige am Eiermarkt belegene jetzige St. Martini-Apotheke war früher die Rathsapotheke; sie wurde für Rechnung der Stadt von einem Administrator verwaltet; anfangs wurde alljährlich Rechnung abgelegt unter Aufstellung eines vollständigen Inventars; später fanden Rechnungsablage und Inventur nur alle 4 Jahre statt, der Zeitpunkt dieser Aenderung ist aus den vorliegenden Schriften aber nicht zu ersehen. Solcher Abrechnungen liegen 9 vor, aus den Jahren 1521, 1522, 1523, 1524, 1528, 1598, 1609, 1640 und 1658. Sind dieselben auch alle von grossem Interesse, indem sie nicht nur ein genaues Bild des derzeitigen Arzneischatzes geben, die Preise und Vorräthe der verschiedenen Artikel angeben und Schlüsse auf den Verbrauch derselben mit ziemlicher Zuverlässigkeit

zu ziehen gestatten, so sind in historischer Hinsicht die ältesten 5 Register aus dem Anfang des 16. Jahrhunderts bei Weitem die interessantesten.

Derartige ältere Verzeichnisse haben wir in dem Register von Dijon von 1439,[1] in der Frankfurter Liste etwa von 1450[2] und dem Nördlinger Register von 1480,[3] sämmtliche veröffentlicht von Prof. Flückiger; dieselben können aber, da sie sämmtlich nur aus einem Jahre herrühren, kein so vollständiges Bild geben, als die Braunschweiger Register, deren aus einem Jahrzehnt hier 5 vorliegen und die naturgemäss ein reicheres und zuverlässigeres Material darbieten müssen, da das vielleicht nur zufällige momentane Fehlen eines Artikels in den Vorräthen und demzufolge in dem Register des betr. Jahres, das zu der Annahme der Nichtanwendung und des Fehlens im Arzneischatz zu jener Zeit überhaupt berechtigen darf, durch Anschaffungen in anderen Jahren und Aufführen in dem bezüglichen Register ausgeglichen wird, wie denn factisch eine lange Reihe solcher Fälle vorliegt, wo ein Artikel nur in 2 oder 3 Registern aufgeführt wird. Dadurch vielleicht mit erklärt sich der grosse Reichthum dieser Register; sie sind ganz besonders reich an Artikeln, die in den oben angeführten älteren Registern[4] nicht vorkommen und hier zum ersten Male in einer Apotheke angetroffen werden, also gegen Ende des 15. und zu Anfang des 16. Jahrhunderts in den Arzneischatz eingeführt sind.

Die ältesten 5 Register stimmen im Aeussern und Innern sehr überein, sie sind nur geheftet mit grauem oder schwarzem Garn, ohne solide Umhüllung, das Papier ist 22 Ctm. breit und 30 Ctm. hoch, hat ein zierliches Wasserzeichen und ist beiderseits beschrieben; die Schrift ist verschieden, z. Th. äusserst undeutlich, reich an Abkürzungen der verschiedensten Art; das Datum der Rechnungsablage ist in zwei Fällen in der Ueberschrift angegeben; von System in der Zusammenstellung ist namentlich im Anfang kaum etwas zu bemerken, Alles ist durch einander aufgeführt, pflanzliche, thierische und mineralische Drogen, Pulver etc. etc., weder alphabetisch, noch

---

1) Schweizerische Wochenschrift f. Pharm. 1873.

2) Archiv f. Pharm. 1872.

3) Ibid. 1877.

4) Die Frankfurter Liste führt 327, das Nördlinger Register 601 Artikel.

sachlich geordnet, weiterhin finden sich gesonderte Gruppen, einige mit besonderer Ueberschrift.

Das Register von 1521 führt die Ueberschrift „Registrum anno domini 1521“, enthält 813 Artikel; auf ein Gemisch von allem Möglichen ohne besondere Ueberschrift folgen nur räumlich von einander getrennt die Syrupe, Oele mit festen Fetten, Salben und Pflastern, die Pillen, Gewürze, Confecte und Wässer, dann mit besonderen Ueberschriften die „Species“ und „Copestria“ (offenbar Campestria bedeutend).

Das Register von 1522 hat als Ueberschrift „Lucie Ao. 1522, Apteken rekenschop“, vom Tage Lucia, dem 13. Decbr.; es enthält 791 Artikel, darunter die Tabulata und aquas phisicales unter besonderen Ueberschriften.

Das Register von 1523 führt nur die Jahreszahl „Ao. 1523“, enthält 799 Mittel, darunter die Herbe, Species, Syrupi und Aque besonders mit Ueberschriften.

Das Register von 1524, mit der Ueberschrift „Soli deo laus“ hat 742 Artikel, darunter die Confectiones in tabulis, Syrupi, Aque und herbe mit Ueberschriften.

Das Register von 1528: „Apoteken register gesloten Lucie anno 1528“, also ebenfalls vom 13. Decbr., hat 710 Artikel, von denen die Syrupi, Sucker unde Confect, Herbe, Gebrande Water und Radices mit Ueberschriften.

Verschieden, äusserlich und innerlich, von jenen 5 älteren Registern, aber unter einander ziemlich übereinstimmend sind die 4 späteren Register; das Papier ist 22 Ctm. breit und 33 Ctm. hoch, die Schrift sehr leicht zu lesen, z. Th. sehr schön und zierlich, das Material geordnet in eine grosse Anzahl einzelner Capitel mit Ueberschriften.

Das Register von 1598 ist im Anfang arg beschädigt; die Abrechnung umfasst die Zeit von Michaelis 1597 bis Michaelis 1598; die wohl erhaltene Rechnung von 1609 geht von Michaelis 1608 bis dahin 1609; beide Register und Rechnungen sind nur geheftet.

Die Rechnung von 1640 umfasst die Zeit von „Anno 1636, ultimo Martii biss wiederumb 1640 ultimo Martii“; die Ueberschriften der 46 Capitel des Registers sind mit rother Dinte geschrieben, das Ganze ist in Pappe gebunden.

Die Rechnung von 1658 geht von Ostern 1654 bis Ostern 1658, das Register enthält 46 Capitel, das Ganze ist in Pappe gebunden mit Ecken und Rücken von zierlich gepresstem Pergament.

Die zuletzt genannten 4 Register führen auch eine Fülle von Angaben von allgemeinem Interesse, geben interessante Aufschlüsse über die damaligen Gehalts- und Lohnverhältnisse nicht nur in Betracht des gesammten Apothekenpersonals vom Administrator bis zum Burschen, sondern auch des Hauspersonals, der Köchin und der Hausmädchen, und der Handwerker, welche für die Apotheke gearbeitet haben; alles Angaben, deren Aufführung hier naturgemäss unterbleiben muss. Eine Zusammenstellung derjenigen Artikel aus diesen 4 Registern, welche wegen der vorhandenen Menge, des Preises oder dergl. von Interesse sind, oder welche sich in anderen gleichzeitigen Registern oder Taxen [1], deren es aus jener Zeit von vielen Orten giebt, nicht finden, würde wohl von allgemeinerem Interesse sein, diese Arbeit würde aber den Vergleich mit literarischem Material nöthig machen, das mir nicht zu Gebote steht und würde ausserdem eine Menge von Zeit beanspruchen, die mir für derartige Arbeiten ebenfalls nicht zu Gebote steht. Einige Angaben daraus finden sich bereits in der im vorigen Jahre erschienenen 2. Lieferung der Pharmacognosie von Prof. Flückiger, für den ich eine vergleichende Zusammenstellung dieser letzten 4 Register angefertigt habe.

Im Folgenden gebe ich einen Auszug aus den Registern von 1521 bis 1528, ein Verzeichniss derjenigen Artikel, die sich in der Frankfurter Liste und dem Nördlinger Register nicht finden; einige derselben finden sich in dem Register von Dijon, ich führe sie hier aber doch mit auf, da es sich um das Vorkommen in einer deutschen Apotheke handelt. Die hier beobachtete Reihenfolge entspricht wenigstens im Anfange allerdings keinem der Originale, ich halte die Aenderung aber für unbedenklich, da nur so ein Vergleich möglich war. Von den zusammengesetzten Arzneimitteln habe ich nur eine kleine Auswahl aufgenommen; eine Aufführung aller der Species, Syrupe, Confectiones etc. etc., die hier zuerst sich finden, schien mir überflüssig.

---

1) Vgl. Flückiger, Documente zur Geschichte der Pharmacie, dies. Archiv 1875.

Das Entziffern der Urschriften bot sehr grosse Schwierigkeiten; unser Stadtarchivar Herr Hänselmann instruirte mich bereitwilligst über die Schreibweise, so dass ich unter Beihülfe der Frankfurter und Nördlinger Register eine Uebersetzung anfertigen konnte; diese habe ich dann mit Herrn Hänselmann Wort für Wort mit den Originalen verglichen und konnte so eine durchaus zuverlässige und genaue Uebersetzung der sämmtlichen Register anfertigen. Die Schreibweise der einzelnen Namen weicht in den verschiedenen Registern oft sehr von einander ab, ich habe hier meistens nur einen Namen aufgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Archivar Hänselmann für seine wesentliche Unterstützung hier meinen Dank aussprechen zu können.

Alumen crudum
- plumosum
- scissum
- ymne

Askenblau
Twist golt (neben fin golt)
batituda eris
barchgron, berchgrön
Barrua eris
bolus alba
cerusa citrina [1]
es ustum
granat. boheyme
- orientalia [2]

hymmelblauw
Gipsum, lapis gypsy
lapis spongie
lasurblau
mercurium sublimatum
medulla lapidis
paris rot
Pumex
quatuor (1528 quinque) lapides pretiosi praeparati

1) Neben lithargyrum.
2) Beide Arten neben granata grossa.

Spuma maris
Sulfur citrinum [1]
Cinabrium, Synobry
Topasion
vitriolum romanum [2]
viride eris (1521—24) [3]

aloe citryny
aloes lotum [4]
asa dulcis
mirra brabant (nur 1521) [5]

Acetum rosarum
- esquilliticum

Atramentum nigrum [6]
Blanca
Black [7]

1) Neben S. vivum, das schon im Nördl. Reg. steht.
2) Neben vitriolum album.
3) Wohl identisch mit Spansgrön 1528.
4) Beide Arten neben aloes succotrinum, das auch im Nördl. und Frankf. Reg. steht.
5) Neben mirra, das in allen 5 steht.
6) Als Synonym 1524 encaustum.
7) Neben Atramentum nigrum.

boleti ceruyny
cassia in cannis [1]
- noviter in cannis
cipri romani [2]
citonia assata
conf. de acetose
cort. granatorum [3]
fisticory (?)
flor. carthami
- anthos
hb. anthos
flor. tamarisci
gallarum, gallas [4]
ozileti, osileti (?)
Sapo odorifera
Sericum crudum
sofferorum oder solferorum (?)
spica Indi [5]
sulce note (?)
Tiriaca lypse, lyptzick
- venetiana [6]
torna solis
vusularia (1521) [7]
pulv. encausti

Radices.

austrucium
rad. buglosse
cariladip.

1) Neben cassia lignea und cinnamomum; vielleicht cassia fistula?
2) Neben cipri longi der Frankf. Liste.
3) Vielleicht cort. mali granati der Frankfurter Liste.
4) Ohne weitere Bezeichnung; ob daher wohl identisch mit Galli romani der Frankf. Liste?
5) Ist vermuthlich spica Nardi der Frankf. Liste.
6) Neben 3 anderen Sorten tiriaca.
7) Identisch mit uvularia 1522 bis 24?

ra. celidonie
- genciane alb.
- lampaci acuti
- leuisticy
- morsus diaboli
- pipinelle
- repontici
sigillum salomonis
rad. valeriane
- verbene
urtice majoris
rad. vincetoxici

grana cocule
Johannesbrot, panis s. ioannis
lincium, se. lentium
lingwa avis
se. mandragore
nuclei cerasorum
- persicorum
nux vomica
poma ambre
se. bardane
- basiliconis excorticatum [1]
- berberis
- cannabis
- carvi
- carthami
- cerusarum
- cerefolii
- ceparum
- cucumeris azinini
- diptami
- myli, milii [2]
- orobi
- pipinelle
- sanguinarie

1) Neben ungeschältem Samen.
2) Neben milii solis.

se. cinapis
- spinasie
- violarum

cancri usti
cera rubea
- viridis
cibeta
lepus combustus
lutum, gluten piscium
mater perlarum
mel virgineum, optimum
- depuratum
oculi cancri
ossa sepie
peliculi stomachor. gallinar.
spermacety brabant [1]

cassia extracta
cappares
citonia condita
kebuly conditi
looch de pulmone vulpis
nuces muscate conditi
oliue
oliveti
repontica condite
gesulten engeuer [2]

Syr. diamoron
- de yreos
- - jujubis
- lupulorum
- de pomis
- - ribes

1) Neben spermaceti, das auch im Nördl. Reg. steht.
2) Neben zinziberis conditi.

Ol. de bacc. lauri [1]
- benedicti
- costinum
- fegiry
- de granis juniperi [2]
- de lateribus, philosophorum
- lylly convally
- lini
- lumbricorum
- myrtillorum
- nucum
- oliue, Boem olie [3]
- papaueris al.
- de pyneys
- pulegii
- salicis
- sambuci
- eruce
- zizaminum
- de spice
- tartari
- terpentyni
- de vermibus
- vulpinum
Opuly populy
sep. hircinum
sparadragi
ungt. fuscum

Trocisci pro fumo
- de sapone

Copestria. Herbe.

alkekengi
alleluia

1) Neben ol. laurinum
2) Neben ol. junypery.
3) Im Register von Dijon uille d'olive.

anetum
aristol. longa
athanasia
auricul. muris
branca ursina
brunella[1]
cardui benedicti
ceration
lapacium acutum
lilium convallium
lanceolata
matricaria, Moderkruidt
mercurialis
nardus
scariola
scorbockskrut
semper siciens
Spicant
Woltmester

Cinnamomum[2]
croci ortulany[3]
saffran symmit[4]
pennewer saffran[4]
elect de ovo
gariofili fustici, negelken fusci[5]
grana paradisy
pennewer pepper[6]
zinzybris calkunß[7]

1) Neben prunella.
2) Neben Cinnamomum elect. oder long., parv., Kannel und cassia lignea, also 5 verschiedene Sorten.
3) Neben croci orienthalis.
4) Neben crocus.
5) Wohl die jambes de giroffles des Registers von Dijon.
6) Neben pepper.
7) Neben zinzybris venedicy.

Sucker unde Confect.

Conf. cimini
- pinearum
- pirorum
hoeth zucker, hout sucker[1]

Aque. Aquas phisicales. Gebrande Water.

Aq. absynthy
- alkekengi
- aneti
- apii
- aristol. long.
- artemisie
- atanasie
- calamenti
- canforate
- caprifoly
- cardui benedicti
- centauree
- consolide b^or^
- cuscute
- ebuli
- epatice
- eufrasie
- eupatorii
- fabar.
- flor., florum omnium
- flor. sandic.
- folior. -
- fragarie
- fumy terre
- guatrici
- ysopy
- lagee lupi
- lily convally

1) Neben Melzucker, zucker penid und zucker kand.

Aq. de limacibus
- lupulorum
- mercurialis
- matricaria
- mente
- nasturci
- nenufaris [1]
- nepete
- origani
- papaueris alby

Aq. petrosylyny
- plantaginis
- portulace
- primule veris
- pulegii
- sambuci
- scariole
- semper viue
- taraxatonis
- tribuli marini
- urtice majoris
- - minoris
- valeriane.

1) Neben nenufaris citr., das auch im Nördl. Register steht.

Preisarbeit der Hagen-Bucholz'schen Stiftung.

Von Joh. Schmieder d. Z. stud. pharm. in Breslau.

(Schluss.)

Es bleibt jetzt noch die Gruppe der grösstentheils wohl zu hypodermatischen Injectionen bestimmten dialysirten Extracte übrig. Es ist dies diejenige Reihe der Extracte, welche am meisten Wirrwarr aufweist und deren Darstellung zu den grellsten Gegensätzen Anlass gegeben hat, sodass es scheint, als ob die Darstellenden selbst noch völlig unklar waren. Der eine dampft das auf der Membran im Dialysator Zurückbleibende zum Extract ab und verwirft als untauglich die Flüssigkeit im Exarysator, ein anderer dagegen sammelt diese als Quintessenz und erzielt damit auch vortreffliche Wirkungen. Es geht sicherlich soviel aus der Wirksamkeit beider Extracte hervor, dass ausser den unwirksamen und die Zersetzung fördernden Stoffen, welche durch die Dialyse abgeschieden werden sollen, auch wirksame mit durch die Membran hindurch gehen. Als krystallisirbare Körper gehen durch die schwefel- und phosphorsauren Alkalien und Erden, der dem Mutterkorn eigenthümliche Pilzzucker, die Mycose, und die Alkaloïde Ergotin und Ergotinin, aber schliesslich, zwar Colloïdsubstanz, dialysirt auch in Gegenwart anderer Stoffe die Sclerotinsäure hindurch, je nach der Dauer der Dialyse in sehr verschiedener Menge. Dieser letzten Substanz, der Säure,

verdankt auch gewiss das durch Abdampfen der Flüssigkeit im Exarysator gewonnene Extract seine Wirksamkeit. Alle andern genannten, als überflüssige und fermentirende Stoffe bekannt, können also abgeschieden werden, nur muss bei der Dialyse darauf gesehen werden, die Sclerotinsäure zurückzuhalten, was nach meiner Ansicht nur auf die Weise geschehen kann, indem man sie vorher abscheidet und dann das übrige der Dialyse unterwirft, um sie nach Beendigung derselben wieder zuzusetzen. Ausserdem ist jedenfalls die Dauer der Dialyse von grossem Einfluss, ganz davon abhängend, ob man kleine Mengen Extract in einem, dem Wasser im Exarysator eine grosse Berührungsfläche bietenden Dialysator der Dialyse unterwirft oder eine grosse Menge in einem nur wenig dem Wasser Zutritt gewährenden, weshalb es auch nicht gut möglich ist, einen bestimmten Zeitraum für die Dialyse anzugeben.

Das älteste dialysirte Extract ist das Wernich'sche, auch bisdepuratum genannt. Wernich lässt ein mit Aether und Alkohol erschöpftes Secale-Pulver verwenden, welches dann mit kaltem Wasser extrahirt wird. Die erhaltenen Auszüge werden bis auf das Gewicht des in Arbeit genommenen Mutterkornes abgedampft und auf Glasscheiben aufgestrichen und getrocknet. Wie die Vorschrift angiebt, soll es ein pulverförmiges Extract sein, man findet es aber gewöhnlich sowohl in den Preislisten der Drogisten wie in den Apotheken als spissum, was seiner Wirkung wohl nicht hinderlich sein dürfte, wenn nur das richtige Verhältniss zum trocknen Extracte genau bekannt ist. Wernich lässt das Pulver vorher durch Aether und Alkohol vom Oel und Harz befreien, was ich für überflüssig halte. Der eingedickte Auszug wird in den Dialysator gegeben und das in dem Wasser des Exarysators gelöste, also die am Eingange zu den dialysirten Extracten erwähnten Krystalloïde zum Extract abgedampft, so dass ein von allen Colloïden, auch vom Scleromucin befreites Präparat erhalten wird.

Es führt dieses zur Ansicht, dass weniger dem Scleromucin, obgleich von Dragendorff zur Werthbestimmung des Mutterkorns angewandt, als der Sclerotinsäure die specifischen Mutterkornwirkungen zugeschrieben werden müssten. Sicherlich dürfte das so dargestellte Wernich'sche Extract in seiner Zusammensetzung sehr schwanken, da es ganz auf die Länge der Dauer der Dialyse ankommt. Denn bekanntlich kann man, indem man durch Spirituszusatz die Schimmelbildung im Dialysator verhindert, die ganze Sclerotinsäure durch die Membran

treiben. Jedenfalls hat dies Wernich aber nicht gethan, denn sonst würde er zu höheren Resultaten als 1 — 1,25 % Ausbeute gelangt sein. Sicherlich geht auf diese Art und Weise ein grosser Theil der wirklich wirksamen Bestandtheile verloren und hat Wernich jetzt selbst diesen Darstellungsmodus dahin abgeändert, dass er einfach das officinelle Extract durch mehrmaliges Waschen mit Weingeist von den scharfen, schmerzerregenden Stoffen befreien lässt. Ich gebe gern zu, dass dieses neue Wernich'sche Präparat ziemlich wirksam ist, nur klebt ihm der Mangel des officinellen Extractes an.

Von den Erfahrungen ausgehend, dass, sowohl wenn man die Flüssigkeit des Exarysators wie die des Dialysators zum Extract abdampft, grosse Mengen wirksamer Substanz verloren gehen, und von der Ueberzeugung durchdrungen, dass die freie Säure bei subcutanen Injectionen Schmerzen verursacht, stellte Bombelon in Neuenahr ein Extract mittelst Dialyse dar, frei von Scleromucin und Mycose. Es wird von demselben allerdings die Art der Darstellung geheim gehalten, jedoch glaube ich zu demselben folgende Vorschrift angeben zu können, nach welcher ich ein Ergotin dargestellt habe, welches dem Bombelon'schen vollständig gleicht. Man extrahirt trockenes, nicht entöltes Mutterkornpulver mit 70 % Weingeist und verjagt aus den durch dreimalige Extrahirung erhaltenen Auszügen den Alkohol, lässt eine Nacht hindurch absetzen, worauf die vom ausgeschiedenen Harz und etwa gelöst gewesenen Oele durch Filtration befreite Flüssigkeit weiter eingeengt wird, um dann aus 90 % Alkohol enthaltender Lösung die Sclerotinsäure abzuscheiden, welche dann ihrerseits mit ebenso starkem Alkohol mehrmals durchknetet wird. Dieser fest an den Wandungen der Gefässe anhaftende Niederschlag wird dann, in 80 % Alkohol gelöst, der Ruhe überlassen, um etwaige Gummistoffe, welche durch den 90 % Alkohol gefällt waren, aber nicht durch 80 %igen wieder gelöst werden, abzuscheiden und dann durch Filtration zu trennen. Diese Sclerotinsäurelösung wird mit einem Alkali neutralisirt und aufbewahrt. Andererseits giebt man die in dem 90 %igen Alkohol gelöst gebliebenen Stoffe in den Dialysator, um die Salze und Mycose abzuscheiden. Die in dem Dialysator verbleibende Flüssigkeit wird alsdann filtrirt und mit dem Filtrat des Alkali-Sclerotinats vermischt und abgedampft, und zwar zu einem Extracte, dessen Menge der Ausbeute nach der Ph. Germ. im Durchschnitt gleich kommt. Indessen

scheint das Bombelon'sche Extract nicht unbegrenzt haltbar zu sein, denn Versuche auf die klare Löslichkeit in einer Flüssigkeit, wie sie Bombelon selbst in seinem Prospectus angiebt (1 Alkohol + 3 Wasser) zeigten immer nach einstündigem Absetzen einen theils krystallinischen, theils pulverigen Niederschlag. Es ist wohl ein vergebliches Unternehmen, ein unbegrenzt haltbares Extract erhalten zu wollen, denn es ist nicht möglich, aus einem Pilzkörper, der den Keim der Zersetzung immer in sich birgt, ein stets sich gleichbleibendes Präparat darzustellen. Man kann nur die bald eintretende Zersetzbarkeit vermindern, aber niemals ganz aufheben. Dies bezieht sich auf das flüssige dialytische Injections-Ergotin Bombelons, während mir das andere überhaupt kein dialysirtes Extract zu sein scheint in Folge seines hohen Procentgehaltes an fixen Bestandtheilen, welche bei letzterem auf 10 — 12 % steigen, während ersteres nur 4 % Aschenbestandtheile aufweist.

Das nächste Präparat dieser Reihe ist das Extract. dialysat. liquid. pr. injectione der chemischen Fabrik von Finzelberg, dessen Bereitungsweise folgende ist. Nachdem das gepulverte Mutterkorn von dem fetten Oele mittelst Petroläther oder Schwefelkohlenstoff erschöpft und das Extractionsmittel wieder verdampft ist, wird das restirende Pulver mit Wasser bei einer Temperatur von 50 — 60° C. extrahirt, die Colaturen zur Syrupsconsistenz eingedampft, mit starkem Spiritus präcipitirt, und das Filtrat zur Consistenz eines dünnen Honigs abgedampft. Darauf giebt man dieses in einen Dialysator und dampft nach mehreren Tagen das auf der Membran Zurückbleibende nach der Filtration zur flüssigen Extractconsistenz ein.

Man scheint alle Neuerungen in diesem Extract vereinigt zu haben, ohne jedoch indessen nur einen Schritt damit weiter gekommen zu sein. Die Extraction mit Aether halte ich für überflüssig und die unbestimmte Syrupsconsistenz ist ebenso zu tadeln. Obige Vorschrift hat jedoch das für sich, im Vergleich zu anderen Vorschriften, dass sie nach aufgehobener Dialyse die auf der Membran restirende Flüssigkeit vor dem Eindampfen einer Filtration unterwirft, während Andere diese Flüssigkeit direct, ohne Absonderung der unlöslich gewordenen Bestandtheile eindampfen lassen. Schliesslich dürfte wohl anzunehmen sein, dass alle bekannten Methoden dialysirter Extracte nie ganz das wirksame Princip ergaben, was wenigstens bei den nicht dialysirten ungeschmälert der Fall ist.

Diese drei genannten Extracte führen uns hinreichend die schroffsten Gegensätze vor Augen.

Ein weiteres flüssiges dialysirtes Extract, auch purificat. genannt, giebt Hager in seinem Handbuch der pharm. Praxis an. Er lässt 100,0 Pulver mit Aether und Alkohol deplaciren, alsdann den getrockneten Rückstand mit 3000,0 50° Wassers digeriren und auspressen und dieselbe Operation nochmals mit 1000,0 lauwarmen Wassers wiederholen. Die gemischten Colaturen werden auf 600 Volumtheile abgedampft und mit 1000 Volumtheilen 90 % Alkohol vermischt. Nach 24 Stunden wird filtrirt und das auf 700,0 eingeengte Filtrat der Dialyse unterworfen. Die Flüssigkeit endlich, welche im Exarysator vorhanden ist, wird auf Tafeln gestrichen, getrocknet und stellt dann das Wernich'sche Extract dar. Die im Dialysator dagegen verbleibende Flüssigkeit wird filtrirt und zu oben genanntem Extract abgedampft d. h. man bestimmt den Gehalt an dickem Extract und stellt darnach vielleicht das Ganze auf sein doppeltes Gewicht, was man auf dem betreffenden Gefäss bemerken und natürlich bei der Dispensation beobachten muss.

Die Extraction mit Aether und Alkohol halte ich für vollständig überflüssig; will man jedoch sicher gehen, dass das Extract keine Harzbestandtheile enthält, so ist jedenfalls nach dem Fertigstellen des Extractes ein Durchkneten mit 90 % Alkohol zu empfehlen, was weit weniger Zeit und Mühe erfordert. Das dann resultirende Präparat dürfte dem nach Vorschrift der Ph. G. bereiteten vollständig ebenbürtig sein, weil nach Zusatz des Spiritus der Procentgehalt der Colatur auf circa 56 % steigt und also dieselben Bestandtheile gefällt werden, wie nach der Ph. Indessen resultiren in Folge der Dialyse zwei wirksame Extracte, ein Extract. Wernich und ein Extr. dialysat. fluid. rationalit. parat. Hageri. Ersteres nennt er an anderer Stelle kein rationell bereitetes, dem steht jedoch entgegen, wie Hager auch an anderer Stelle erwähnt, dass die Sclerotinsäure, obgleich Colloïdsubstanz, in Gegenwart anderer Stoffe dialysirt, und so kommt es ganz auf die Länge der Dauer der Dialyse an, um bald das eine wirksamer, bald weniger wirksam als das andere zu stellen. Ferner müssten Colatur und Alkoholzusatz auf ein bestimmtes, durch Versuche genau fest zu stellendes Gewicht gebracht werden, doch so, dass der Güte des Extractes keine Einbusse entsteht.

Bevor ich jedoch diese letzte Reihe und mit ihr überhaupt die Kritik über die veröffentlichten Vorschriften schliesse, um zu der

näheren Angabe eines brauchbaren Präparats überzugehen, möchte ich noch auf einige Gesammtfacta zurückkommen. Man kann mit Aether, absolutem Alkohol und Wasser völlig von einander abweichende Bestandtheile extrahiren. Aether extrahirt ein $^1/_3$ des Ganzen ausmachendes fettes Oel, welches giftige Eigenschaften haben soll und gar nicht zu verwerthen ist, wenn nicht zu technischen Zwecken. Absoluter Alkohol entzieht ferner ein 2, 5 — 3,0 % ausmachendes Harz, absolut unbrauchbar und den Bestandtheil repräsentirend, der die beim Gebrauche des Mutterkorns auftretenden Vergiftungssymptome hervorruft, also ebenso wie das Oel zu verwerfen etc. Es bleiben demnach nur die durch Wasser extrahirbaren Stoffe, welche das oder die wirksamen Principe, jedenfalls richtiger das letzte, einschliessen.

Die Reihe der Bestandtheile des Secale cornut. vermehrt sich von Jahr zu Jahr. Nach der Analyse von Wiggers finden sich folgende vor in 100,0 30 — 35 % fettes Oel.

1,0 krystallisirbares Fett
1,24 Ergotin
1,5 Pilzzucker
7,7 Osmazom
2,3 rother Farb- und Extractiv-Stoff
1,4 Eiweiss
4,6 Fungin
0,7 Cerin und Salze.

Gehen wir diese Stoffe durch, so ist das nächste nach dem schon besprochenen fetten Oel das Ergotin. Dieses Alkaloïd sowohl, wie ein anderes von Wenzell gefundenes, Ecbolin genannt, später aber von Dragendorff für identisch mit ersterem erklärt, finden sich im Mutterkorn an Ergotinsäure gebunden. Keinem von diesen beiden kommt jedoch die contrahirende Wirkung zu, wie therapeutische Versuche erwiesen haben, sondern sie wirken nur auf Circulation und Respiration.

Der dem Mutterkorn eigenthümliche krystallisirbare Zucker — von Wiggers 1833 entdeckt, von Mitscherlich näher untersucht und Mycose genannt — geht in die wässrigen Extracte mit über und bleibt in denselben, da er nicht durch Alkohol gefällt wird. Ueberhaupt ist es fast unmöglich, den Pilzzucker, ohne der Wirksamkeit des Extractes Abbruch zu thun, auszuscheiden, da er 100,0 kochenden Alkohols zur Lösung gebraucht und in Aether gar nicht löslich

ist. Jedoch enthalten diesen leicht zersetzbaren, gährungsfähigen Körper die dialysirten d. h. die durch Abdampfen des auf der Membran verbleibenden Rückstandes gewonnenen Extracte nicht, da die Mycose als Krystalloïd durch die Membran geht.

Dem nächsten, dem Osmazom, zwar ohne Einfluss auf die Wirkung, verdanken die Extracte ihren angenehmen Geruch nach Fleischextract.

Der Farbstoff ist sehr vertheilt auf die verschiedenen Körper, welchen er mit grosser Hartnäckigkeit anhaftet. Ein Theil wird mit absolutem Alkohol extrahirt — das Picrosclerorythrin, ein anderer bleibt im Residuum — das Sclerorythrin, ein dritter geht ins wässrige Extract mit über und hat den Namen Fuso-Sclerorythrin erhalten. Ausserdem fand Dragendorff noch Sclerojodin, Sclerokrystallin und Scleroxanthin, welche für uns ohne Bedeutung sind, da ihnen keinerlei Wirkung zukommt.

Die weiter in der Analyse aufgeführten „Eiweiss und Fungin“ werden durch Alkoholzusatz zu dem wässrigen Extracte entfernt, als wirkungslos und die Haltbarkeit beeinträchtigend.

Die Salze schliesslich gehen in das Extract mit über, da sie nur zum kleinsten Theil aus 56 % Alkohol haltender Flüssigkeit fallen. Natürlich haben die gewöhnlichen Extracte einen grösseren Gehalt an diesen aufzuweisen, als die dialysirten, da sie als krystallisirbare Körper mitdialysiren. Indessen ein Extract ganz davon zu befreien ist nicht möglich, weil gewisse Körper so fest damit verbunden sind, dass sie sich nicht trennen, ohne ihre Löslichkeit einzubüssen.

Der Aschengehalt schwankt je nach dem Herstellungsmodus ungefähr zwischen 4—12 %, den niedrigsten wies mir das Extr. dialys. pro inject. Bombel. auf, während der Gehalt des spiss. Bombelon bis auf 10 % stieg, was mich — beiläufig gesagt — zu der Ansicht veranlasste, dass dieses gar nicht der Dialyse, wie doch behauptet, unterworfen worden ist. Die Asche enthält Verbindungen der Phosphor-, Schwefel-, Kohlen- und Kieselsäure mit Eisen, Mangan, Calcium, Natrium und Kalium.

Ausser genannten Bestandtheilen ist noch das Alkaloïd Ergotinin zu nennen, von Tanret gefunden, welches in den dialysirten Extracten nicht vorhanden ist oder nicht sein sollte, überhaupt nur in so minimaler Menge in dem Mutterkorn vorkommt, dass ihm die specifische Secale-Wirkung auch nur angedichtet werden könnte. Die-

ses Ergotinin giebt auf Zusatz von Aetzlaugen einen eigenthümlichen Geruch aus, der von Winckler einem Körper, nach ihm Secalin genannt, zugeschrieben wurde. Jedoch neuere Untersuchungen von Walz haben erwiesen, dass er mit Trimethylamin oder Propylamin identisch ist. Winckler glaubte sein Secalin fertig gebildet im Mutterkorn. Sollte es wirklich nur das Ergotinin sein, welches zu dieser Bildung Anlass giebt, so wäre diese Probe, welche früher für ein gutes Extr. secalis gefordert war, hinfällig, denn, wie wir wissen, verdanken wir nicht dem Ergotinin die so hoch geschätzten Wirkungen. So viele Extracte ich darauf hin geprüft habe, sie gaben alle diesen Heringsgeruch von sich, und es entwickelten sich an einem genäherten, mit Essigsäure benetzten Glasstabe, wie bei Propylamin und Ammoniak, die bekannten Nebel. Bekanntlich ist die Gruppe der gepaarten Ammoniake, zu denen auch Propylamin gehört, ausgezeichnet dadurch, dass sie als Träger der Wirksamkeit der Pflanzen auftreten. Von dieser Ansicht ausgehend, verlangte man von einem guten Extract, dass es diese Reaction gab, annehmend, dass dann auch die wirksame, unbekannte Substanz, dieser Paarling des Ammoniaks vorhanden sei. Sei dieser nun Ergotinin oder ein anderes Alkaloïd, wir wissen jetzt, dass noch andere Stoffe ausser diesen daran participiren, also diese Reaction ungenügend ist.

Ein anderer Bestandtheil ist das Leucin, von Buchheim gefunden. In wie weit dieses Anspruch hat, in der Analyse mit aufgeführt zu werden, muss ich dahin gestellt sein lassen, jedenfalls aber ist es von keinem therapeutischen Werth.

Endlich kommen noch die beiden von Dragendorff gefundenen Colloïde, Scleromucin und Sclerotinsäure. Ersteres, das Scleromucin, isolirt ein wenig haltbarer Körper, geht in den wässrigen Auszug mit über, fällt aber schon aus 45 % Alkohol haltender Lösung. Nach dem Vorhandensein dieses Körpers beurtheilte Dragendorff die Güte des Mutterkorn, ob mit Recht müssen weitere Versuche ergeben. Diesem sowohl, wie der Sclerotinsäure schrieb Dragendorff die bekannten Wirkungen zu, jedoch wollten isolirt diese Stoffe nie recht ihren Zweck erfüllen, obwohl ihnen gewiss ein Theil der Wirkung zukommt, und zwar der Säure ein grösserer Antheil als dem Scleromucin. Gewöhnlich enthalten alle unsere Extracte kein Scleromucin, entfernt durch den zu grossen Alkoholzusatz, dagegen alle Sclerotinsäure, welche erst aus 85 — 90 % haltender Lösung fällt. Sie fin-

det sich gebunden an Kalk, Natron, Eisen und Mangan, von welchen zu trennen es viele Mühe kostet.

Ausser genannten Stoffen enthält das Secale immer eine gewisse Quantität Feuchtigkeit, welche zwischen 5 — 10 % schwankt, diese muss durch Trocknen beseitigt werden, wenn man es unzersetzt aufbewahren will.

Sowohl der wässrige Aufguss, wie das Extract röthen blaues Lackmuspapier, ein Zeichen von freier Säure, herrührend nach Buchheim von saurem Kalkphosphat und Milchsäure, entstanden aus Kohlehydraten, welche beide gewöhnlich bei subcutanen Injectionen örtliche Schmerzen verursachen, weshalb man diese fatalen Nebenwirkungen durch Abstumpfung der Säuren mittelst eines Alkalis zu beseitigen suchte.

Dies sind die hauptsächlichsten der uns bekannten Bestandtheile des Mutterkorns mit ihrer bis jetzt erkannten Bedeutung. Alle die erwähnten Eigenschaften sind natürlich bei der Darstellung eines Extractes, das den gestellten Anforderungen genügen soll, zu berücksichtigen.

Vor Allem ist zu verlangen, dass der betreffende Apotheker von der Güte seines Rohmaterials, das er zur Extraction verwenden will, völlig überzeugt ist. Er muss versichert sein, dass dieses wirklich von den Aehren gelesen und nicht auf der Tenne aufgesammelt ist, ferner, dass es vom Roggen und nicht von einem anderen Grase stammt. Für die Darstellung sind wegen der leichten Zersetzbarkeit bei höherer Wärme die Wintermonate vorzuziehen, obgleich eine sofortige Darstellung aus dem frischen Mutterkorn auch empfehlenswerth erscheint, aber doch zurückstehen muss. Man wird also das frische Mutterkorn bei einer niedrigen Temperatur, an der Sonne oder im Trockenschrank bei 20 — 25° trocknen, um es dann in gut verschlossenen Gefässen mit einigen Tropfen Chloroform beträufelt, zur Fernhaltung der Milben, für die passendere Winterzeit aufzubewahren. Behufs der Darstellung des Extractes wird es, wenn nöthig, nochmals gelinde übergetrocknet und in grobes Pulver verwandelt. Um die Frage zu entscheiden, ob eine vorhergehende Behandlung mit Aether und Alkohol nothwendig sei, wurden vielfache Versuche angestellt, allein es wird weder die Ausbeute grösser noch ein wirksameres Extract erhalten, noch bleiben die geringen, vielleicht hineingelangten Oel- und Harzpartikelchen in dem fertigen Extract, wie der weitere Verlauf zeigen wird. Zur

Extraction ist destillirtes Wasser von gewöhnlicher Temperatur zu verwenden, welche während dieser Zeit 20—25° nicht übersteigen darf, um so wenig wie möglich Oel und Harz zu lösen. Es werden sodann z. B. 250,0 Secale pulv. g. im Mörser mit destillirtem Wasser angerührt, dass ein dünner Brei entsteht, einen Tag damit in Berührung gelassen und in einen Verdrängungsapparat gegeben und der Mörser mit destillirtem Wasser nachgespült und dieses Wasser zum Deplaciren gebraucht. Hierdurch umgeht man erstens das öftere Pressen und erlangt die vollständige Erschöpfung in viel kürzerer Zeit, was bei diesem Präparat von grosser Bedeutung, um soviel wie möglich die Zeit der möglichen Zersetzung abzukürzen. Ferner hat man nicht nöthig, so grosse Mengen Flüssigkeit abzudampfen und der extractive Auszug leidet nicht so sehr, wie durch ein längeres Aussetzen der Wärme. Die Deplacirung wird ungefähr 2—3 Tage in Anspruch nehmen, während derselben man aber schon die erhaltene Flüssigkeit concentriren kann, indem man von Zeit zu Zeit die durchgelaufene Extractlösung nachgiesst und so die Concentration des Extractes zu gleicher Zeit mit der Extraction beendet hat. Es genügt so lange Wasser auf das Pulver zu giessen, bis die ablaufende Flüssigkeit nur noch schwach gefärbt ist d. h. nach meinen Versuchen bis ungefähr das dreifache Gewichtsquantum des Secale an Flüssigkeit deplacirt ist. Das Abdampfen geschieht in einer Porzellanschale unter beständigem Rühren im Dampfapparate bei einer Temperatur, welche die des kochenden Wassers nicht übersteigt und bis ungefähr zur Hälfte des Gewichtes des in Arbeit genommenen Secale, also bis circa 125,0 g. Alsdann bestimmt man in 10,0 g. dieser Flüssigkeit den Gehalt an trockenem Extract und berechnet darnach den Gehalt an Wasser in der ganzen Flüssigkeit. Man wird etwa $^1/_5$ des Mutterkorns = 50,0 trockenen Extractes in der Flüssigkeit gelöst finden. Der Gehalt an Wasser entspricht demnach 75,0 in 125,0 Extractlösung. Die zur Bestimmung angewandte Menge wird alsdann wieder auf ihr ursprüngliches Gewicht in Lösung gebracht und dem übrigen zugefügt. Diese 125,0 g. Lösung werden sodann mit einer dem Wassergehalte an Gewicht gleich kommenden Menge 80% Spiritus unter Umrühren mit einem Glasstabe langsam versetzt und die Mischung eine Nacht hindurch bei Seite gesetzt, um die Ausscheidung der Gummi- und Eiweissstoffe zu vervollständigen. Die dann filtrirte Flüssigkeit ist eine Lösung von Secale-Extract in circa 40% Alkohol, welche also

sowohl das Scleromucin wie die Sclerotinsäure einschliesst und so wenig wie möglich von wirksamen Bestandtheilen befreit ist, und wird unter stetem Umrühren im Dampfapparat zur dicken Extractconsistenz verdampft und sofort zweimal hintereinander mit höchst rectificirtem Weingeist, der vorher zum Sieden erhitzt ist, behandelt. Es geschieht dies erstens, um etwaige zurückgebliebene Harz- und Oelpartikel, zweitens, um das Extract so viel wie möglich von der in heissem Alkohol löslichen Mycose und den sog. acribus zu befreien.

Schliesslich trennt man den Alkohol durch Decantation. Diese spirituöse Lösung giebt beim Abdampfen einen körnigen Rückstand von scharfem, widerlichem Geschmack, während andererseits das rückständige Extract vom anhaftenden Spiritus befreit eine gleichmässige braune Masse darstellt von angenehmem Mutterkorngeschmack und Geruch. Es repräsentirt soviel wie möglich die wirksame Substanz des Secale und ist frei von leicht zersetzbaren und überflüssigen Extractivstoffen. Die wässrige Lösung ist gelb, höchst klar und von vorzüglicher Wirksamkeit. Dieses Extract ersetzt alle dialysirten und anderen Extracte, da es sowohl innerlich wie zu subcutanem Gebrauche gleich gut zu verwenden ist und verschiedene Präparate zu verschiedenen Zwecken vollständig unnöthig macht.

Ptomaïne und ptomaïneähnliche Substanzen.

Von Dr. Carl Arnold in Hannover.

In den letzten Jahren hatte ich sehr oft Veranlassung, die Cadaver von Thieren, auf den Verdacht der Vergiftung hin, einer chemischen Untersuchung zu unterwerfen. Ausser in 3 Fällen, wo sich Strychnin in grösserer Menge isoliren liess, und in 2 Fällen, wo Phosphorvergiftung vorlag, isolirte ich aus dem Magen- und Darminhalte von 5 Hunden und von 2 Pferden nach dem hinlänglich bekannten Verfahren von Stas-Otto jedesmal ein bräunliches, dickflüssiges Liquidum, von stark alkalischer Reaction, schwach aromatischem Geruche und kaum bitteren Geschmacke, welches nach dem Neutralisiren mit Salzsäure und vorsichtigem Verdunsten ein deutlich krystallisirendes Salz gab. Ich untersuchte späterhin noch 7 mal

den Mageninhalt von vor wenig Minuten mit Blausäure getödteten, ganz gesunden Hunden (die zur Tödtung unserer Anstalt überwiesen worden waren) und es gelang mir in 4 Fällen wiederum die Isolirung des erwähnten Körpers. Allerdings betrug in allen Fällen die Ausbeute stets nur 2—3 Centig. Es gelang in keinem Falle, die wässerige mit Kalilauge versetzte Lösung durch Schütteln mit Aether vollständig von dem betreffenden Körper zu befreien. Die isolirte Substanz zeigte die allgemeinen Reactionen der Alkaloïde, z. B. mit Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure, Quecksilberchlorid, Platinchlorid, Jodkaliumjodquecksilber, Pikrinsäure, Gerbsäure, Jod-Jodkaliumlösung, Metawolframsäure die bekannten Fällungen. Frösche zeigten nach der subcutanen Application der mit Salzsäure neutralisirten Substanz Lähmungserscheinungen, erholten sich jedoch nach einiger Zeit. Kaninchen blieben bei derselben Behandlung munter.

Auch bei Körpertemperatur vorgenommene künstliche Verdauungsversuche — 5 g. Pepsin, 100 g. frischbereitetes Fibrin, $2\frac{1}{2}$ Liter Wasser und 25,0 g. Salzsäure von 1,125 specifischem Gewicht wurden 30 Stunden bei 37—38° C. macerirt — ergaben nach dem Stas-Otto'schen Verfahren 0,04 g. einer Substanz von dem erwähnten chemischen, physikalischen und physiologischen Verhalten. Weder aus dem Gehirne, der Milz, Leber und den sonstigen Organen der oben erwähnten Thiere konnte ich einen ähnlichen Stoff erhalten, dagegen erhielt ich in 2 Fällen aus dem Urin der Thiere, der vor dem Tödten aufgefangen war und dann frisch aus der Blase entnommen, nach dem Stas-Otto'schen Verfahren beim Verdunsten des Aethers einige ölige Tröpfchen, die die allgemeinen Alkaloïdreactionen gaben. Selbstverständlich waren alle zum Stas'schen Verfahren verwendeten Stoffe, sowie auch das Pepsin vorher auf ihre völlige Reinheit geprüft worden, auch ist bei Anwendung des Stas-Otto'schen Verfahrens eine Verwechslung mit Peptonen, welche ja auch die allgemeinen Alkaloïdreactionen gaben, ausgeschlossen. Ferridcyankaliumlösung wurde von dem betr. Körper rasch reducirt.

Ptomaïne selbst habe ich aus gefaulten Thiercadavern mit Leichtigkeit erhalten. Aus einer grossen Grube, in der an dem hiesigen Institute alle todten Thiere aufbewahrt werden, entnahm ich von zwei mindestens 8 Tage in der Grube gelegenen Hunden, die schon in hohe Fäulniss übergegangen waren, im ganzen 500 g. Muskelfleisch und behandelte es genau nach Stas-Otto. Ich erhielt 1,6 g. eines flüssigen Alkaloïds, das bei Kaninchen, subcutan beigebracht,

Starrkrampf mit nachfolgendem Tode herbeiführte. Auch bei einem zweiten Versuche erhielt ich aus 500 g. faulem Pferdefleische nahezu 0,5 g. derselben Substanz. Es scheint mir demnach keinem Zweifel zu unterliegen, dass aus jedem faulen Fleische grössere Mengen von Ptomaïnen dargestellt werden können. Leider hat es mir bis jetzt an Zeit gemangelt, die Untersuchungen fortzusetzen.

Hannover. chem. Laborat. d. k. Thierarzneischule.

Spektralanalytische Reactionen.

Von Karl Hock.

Die von mir im Januarhefte des Archivs für Pharmacie gemachten Mittheilungen über gefärbte ätherische Oele veranlassten Herrn C. H. Wolff im letzten Hefte hervorzuheben, dass das spektralanalytische Verhalten des Chamillenöls von ihm bereits im Jahre 1878 veröffentlicht wurde. Bei einem aufmerksamen Durchlesen meiner Mittheilung wird indess jeder Leser sofort ersehen, dass es sich hier gar nicht um die an und für sich sehr unbedeutende Prüfung eines einzelnen Oeles handelt, sondern um eine vergleichende spektroskopische Untersuchung speciell der blau gefärbten Antheile sehr verschiedener ätherischer Oele. Ich habe durch die Prüfung einer ganzen Anzahl der von mir selbst dargestellten blauen Oele und blauer Producte aus ätherischen Oelen den spektralanalytischen Nachweis geliefert, dass sie alle denselben blauen Farbstoff gemeinsam besitzen, eine Thatsache, welche durch die vorhergegangene vereinzelte Prüfung des Chamillenöls nicht berührt wird.

Was meine Mittheilung im Archiv der Pharmacie 1881. 19. pag. 358 betrifft, so handelt es sich dort um neue besonders charakteristische Spektralreaktionen von Belladonnin, Delphinin und Digitalin etc., welche in den mir wohlbekannten Arbeiten Pöhls nicht enthalten sind. Die erste Anwendung des Spektroskopes bei Ausmittelung der Gifte geschah übrigens, was Wolff nicht bekannt zu sein scheint, im Jahre 1862 durch Professor G. Valentin[1] in

---

1) Valentin, Gebrauch des Spektroskopes 1862. 102.

Bern, welchem demnach wohl allein die Priorität in dieser Sache zukommt. Die Fortsetzung der seiner Zeit von diesem begonnenen Arbeiten steht Jedermann frei und meiner Ansicht nach sind die Untersuchungen auf diesem Gebiete noch lange nicht abgeschlossen.

Bern, Laboratorium des Prof. Dr. P. Perrenond.

B. Monatsbericht.

Ueber das Vorkommen freier Weinsäure im Weine und die Bestimmung derselben. — Ad. Claus hat schon vor einigen Jahren darauf aufmerksam gemacht, dass freie Weinsäure im Weine enthalten sein kann. Durch eine grössere Reihe von Untersuchungen geringerer Weine ist die Thatsache, dass freie Weinsäure bis zu einer gewissen Menge im Weine als natürlicher Bestandtheil vorhanden sein kann, nunmehr ganz zweifellos festgestellt.

Bezüglich der Bestimmung der Weinsäure hat Claus es bewährt gefunden, den Eindampfungsrückstand noch einige Zeit im Luftbade bei 110° zu trocknen und dann mit absolutem Alkohol die Weinsäure auszuziehen. *(Ber. d. d. chem. Ges. 16, 1019.)* *C. J.*

Ueber die Isolirung des in gewissen Lupinen enthaltenen giftigen Stoffes berichtet C. Arnold. — Die betreffenden schädlichen Lupinen (welche die Lupinose erzeugen) werden fein gemahlen, mit sodahaltigem Wasser (2 % Na^2CO^3) zu einem Brei angerührt und das Gemisch zwei Tage lange bei Zimmertemperatur macerirt. Die abgepresste Flüssigkeit wird mit Essigsäure neutralisirt und bei einer 60° nicht übersteigenden Temperatur möglichst concentrirt. Die erkaltete Flüssigkeit wird solange vorsichtig mit Essigsäure versetzt, bis alles Legumin ausgefällt ist, bei obiger Temperatur zur Syrupconsistenz eingedampft und dann in das 15fache Volumen 90procentigen Weingeists gegossen. Der nach 24stündigem Stehen gesammelte und durch Pressen zwischen Filtrirpapier getrocknete Niederschlag ist eine glänzend braune, harzartige Masse von angenehm aromatischem Geruch und Geschmack, löst sich in Wasser zu einer trüben Flüssigkeit und ruft bei Thieren schon in

kleinen Gaben akute Gelbsucht, sowie die sonstigen Symptome der Lupinose hervor. *(Ber. d. d. chem. Ges. 16, 461.)* *C. J.*

Schwefelsäuregehalt der Sherryweine. — Es ist vielfach die Ansicht verbreitet, dass die weissen südländischen Weine nicht gegypst würden, und wird ein etwas hoher Gehalt an Schwefelsäure auf die Beschaffenheit des Bodens zurückgeführt.

E. Borgmann hat Weinbergserde aus dem Distrikte der besten Sherryweine analysirt und folgende Resultate erhalten:

In heisser Salzsäure löslich:

Kalk	14,3109
Eisenoxyd	1,5889
Magnesia	0,5158
Kali	0,3918
Natron	0,2775
Thonerde	0,3700
Kieselsäure	0,3940
Schwefelsäure	0,1578
Phosphorsäure	starke Spur
Chlor	sehr geringe Spur
Glühverlust, Kohlensäure u. Wasser	20,9553
In heisser Salzsäure unlöslich	61,1570
	100,1190.

Obiger Gehalt von 0,1578 Proc., verglichen mit deutscher Weinbergserde 0,41 Proc. im Durchschnitt von 10 Proben, rechtfertigt den oft sehr bedeutenden Gehalt an Schwefelsäure in den Sherryweinen nicht. *(Ber. d. d. chem. Ges. 16, 601.)* *C. J.*

Nachweis von Acetal. — M. Grodzki weist das Acetal, welches in neuerer Zeit häufiger zu medicinischen Zwecken angewandt wird, auf folgende Weise nach, die sich darauf gründet, dass es in wässriger Lösung von Säuren in Aldehyd und Alkohol übergeführt, welche beide in alkalischer Lösung mit Jod Jodoform geben.

Versetzt man also eine verdünnte wässerige Lösung von Acetal mit einigen Tropfen HCl und fügt dann Natronlauge und Jodlösung hinzu, so entsteht ein dichter gelber Niederschlag von Jodoform.

Bei dem hohen Moleculargewicht des Jodoforms ist man im Stande, noch ganz geringe Mengen von Alkohol nachzuweisen. *(Ber. d. d. chem. Ges. 16, 512.)* *C. J.*

Die specifische Wärme des Wassers hat F. Neesen von neuem untersucht. Nach den mittels des Eiskalorimeters gefundenen

Zahlen wächst die specifische Wärme nicht fortgesetzt mit der Temperatur, sondern sie nimmt nach einem anfänglichen Wachsen später wieder ab. *(Ann. Phys. Chem. 18, 369.)* C. J.

Untersuchungen über die Aluminate und basischen Haloïdsalze des Baryums, sowie Notizen über Barythydrat und die Haloïdsalze des Baryums. — Die sehr ausführliche Arbeit von E. Beckmann führte im wesentlichen zu folgenden Resultaten: Durch Einwirkung von Barythydrat auf überschüssiges Thonerdehydrat bildet sich zunächst nur löslicher Thonerdemonobaryt; erst längeres Erhitzen veranlasst die Entstehung von unlöslichem Baryumaluminat.

Barytlösung greift Aluminium auch dann noch an, wenn von demselben auf je 1 Mol. BaO bereits die 1 Mol. Al^2O^3 entsprechende Menge in Lösung gegangen ist.

Thonerde und Baryt vereinigen sich zu folgenden Verbindungen:

Thonerdemonobaryt = $Al^2O^3 . BaO + 6H^2O$
Thonerdedibaryt = $Al^2O^3 . 2BaO + 5H^2O$
Thonerdetribaryt = $Al^2O^3 . 3BaO + 11H^2O$.

Aus den wässerigen Lösungen der Thonerdebaryte fällt Kohlensäure die Gesammtmenge des Baryts und der Thonerde in Form mikroskopischer Kryställchen. Baryt und Chlor-, Brom- oder Jodbaryum vermögen zusammenzutreten zu

basischem Chlorbaryum = $BaO,BaCl^2 + 5H^2O$;
- Brombaryum = $BaO,BaBr^2 + 5H^2O$;
- Jodbaryum = $BaO,BaJ^2 + 9H^2O$;

wenn man sie im berechneten Verhältnisse aus Flüssigkeiten, welche sowohl mit Baryt als auch mit betreffenden Haloïdsalze gesättigt sind, krystallisiren lässt.

Barythydrat entspricht der Formel $Ba(OH)^2 + 8H^2O$ und verliert schon bei 75° 8 Mol. H^2O, während das letzte erst bei andauerndem Glühen im Wasserstoffstrom fortgeht. Auch dies entweicht, wenn $Ba(OH)^2$ mit Kaliumbichromat erhitzt wird, schon bei beginnendem Schmelzen desselben fast momentan.

Baryumsuperoxyd BaO^2 entsteht am raschesten bei Kirschrothglut aus wasserfreiem Baryt.

Chlorbaryum $BaCl^2 + 2H^2O$ giebt über H^2SO^4 schon bei gewöhnlicher Temperatur, bei 75° im trocknen Luftstrome alles Wasser ab.

$BaBr^2 + 2H^2O$ hält unter denselben Bedingungen bei 75° das zweite Molecül H^2O zurück; dies beginnt erst bei 100° auszutreten.

Jodbaryum $BaJ^2 + 7H^2O$ verliert sein letztes Molecül bei 125° noch nicht. *(Journ. pract. Chem. 27, 127.)* C. J.

Entwässerung von Ammoniakalaun. — J. Mallet zeigt, dass Ammoniakalaun über Schwefelsäure 19 Molecüle Wasser verliert, und zwar braucht er eben so lange Zeit, um das 19. zu verlieren, als für die ersten 18 zusammen. *(Beibl. Ann. Phys. Chem. 7, 68)* C. J.

Ueber das Sesquicarbonat des Kaliums berichtet Prof. Rammelsberg. Dasselbe wurde zufällig von Lichtenstädt in der Mineralwasseranstalt von Dr. Struve und Soltmann beim Abdampfen und Krystallisiren grosser Mengen Bicarbonatlösung beobachtet. Es hat nach Rammelsberg's Analyse die Zusammensetzung

$$\left\{\begin{array}{ll} K^2O & 46{,}59 \\ CO^2 & 21{,}80 \end{array}\right.$$
$$\begin{array}{ll} CO^2 & 12{,}22 \\ \text{Wasser} & — \end{array}$$
, und

entspricht demnach der Formel $2K^2CO^3, H^2CO^3 + 3H^2O$. Die Krystalle werden weder feucht, noch verwittern sie und gehören zum zwei- und eingliedrigen System. *(Ber. d. d. chem. Ges. 16, 273.)*
C. J.

Verbindungen von Blausäure mit Chlor- und Bromwasserstoff. — L. Claisen und F. Matthews erhielten Cyanwasserstoffsesquichlorhydrat $2HCN + 3HCl$, indem in eine auf — 10 bis — 15° abgekühlte Mischung von absoluter Blausäure mit dem 3—4fachen Volumen alkoholfreien Essigäthers, welche durch Chlorcalciumröhren vor dem Zutritt von Feuchtigkeit geschützt war, trockenes Salzsäuregas geleitet wurde. Nach einiger Zeit begann die Doppelverbindung sich als dicke weisse, krystallinische Kruste an den Wänden des Gefässes abzuscheiden. Dieselbe wurde einige Male mit Essigäther und schliesslich mit absolutem Aethyläther abgewaschen. Die Verbindung ist sehr hygroskopisch, unlöslich in Aether, Essigäther und Chloroform, unter Zersetzung löslich in Wasser. An feuchter Luft zersetzt sie sich rasch und haucht Dämpfe von Blausäure und Salzsäure aus. Im zugeschmolzenen Rohre kann sie ohne Veränderung aufbewahrt werden.

Cyanwasserstoffsesquibromhydrat $2HCN + 3HBr$ wird ebenso erhalten und zeigt ein analoges Verhalten. *(Ber. d. d. chem. Ges. 16, 308.)* C. J.

Ueber die Bildung von Arseniden durch Druck berichtet W. Spring.

Zinkarsenid Zn^3As^2 wurde unter einem Druck von 6500 Atmosphären aus pulverförmigem Arsen und Zinkfeilspänen (3 At. Zn, 2 At. As) erhalten. Der Block wurde durch Feilen gepulvert und von neuem dem Druck unterworfen. Es bildete dann eine homogene, metallisch glänzende Masse, die sich in verdünnter Schwefelsäure unter Entwickelung von AsH^3 löste.

Bleiarsenid Pb^3As^2 wurde analog nach zwei Pressungen erhalten. Der Block ist hart und spröde, giebt kurze Feilspäne, die die Feile nicht fetten.

Zinnarsenid Sn^3As^4. Zinn und Arsen werden sehr leicht durch Druck mit einander verbunden. Sn^3As^4 ist eine weisse Masse von ganz metallischem Glanze.

Cadmiumarsenid Cd^3As^2; die Bindung war nach 3 Pressungen eine vollständige.

Kupferarsenid Cu^3As^2 wurde erst nach 8 Pressungen als homogene Masse erhalten. *(Ber. d. d. chem. Ges. 16, 324.)* *C. J.*

Das Vorkommen von Methylalkohol unter den Producten der trockenen Destillation des Colophoniums wiesen W. Kelbe und J. Lwoff nach. Unter obigen Producten befindet sich eine wässrige Flüssigkeit, die Essigsäure und in geringem Maasse höhere Homologen derselben enthält. Diese Flüssigkeit wurde mit Kalk neutralisirt und zu einem Drittel abdestillirt. Hiervon wurde wiederum ein Drittel abdestillirt und so fort, bis eine brennbare Flüssigkeit erhalten wurde. Diese wurde nun mit Dephlegmator und Thermometer fractionirt destillirt; alles unter 90° übergehende wurde für sich aufgefangen und mittelst getrockneten Kupfervitriols entwässert. Zuletzt wurde noch mehrfach über Natrium rectificirt, wodurch schliesslich reiner Methylalkohol erhalten wurde. 150 kg. Rohproduct gaben etwa 50 g. Methylalkohol. *(Ber. d. d. chem. Ges. 16, 351.)* *C. J.*

Das Paraxanthin, einen neuen Bestandtheil des normalen menschlichen Harns entdeckte G. Salomon. Das Paraxanthin, bezüglich dessen umständlicher Gewinnungsmethode auf die Originalabhandlung verwiesen werden muss, krystallisirt in farblosen, glasglänzenden Krystallen, meist sechsseitigen Tafeln, die in Büscheln und Rosetten angeordnet sind. Die Gesammtausbeute aus 1200 C.C. Harn betrug nicht mehr als 1 — 1,2 g. In kaltem Wasser ist es schwer löslich, besser in heissem; die Lösungen reagiren neutral. In Alkohol und Aether ist es unlöslich.

Die Elementaranalyse gab Zahlen, die annähernd mit der Formel $C^{15}H^{17}N^9O^4$ übereinstimmen. *(Ber. d. d. chem. Ges. 16, 195.)* *C. J.*

Verbrennung des Schwefels mit weisser Phosphorescenzflamme. — Diese Phosphorescenz zeigt sich, wie K. Heumann gefunden hat, besonders schön, wenn man den Schwefel auf eine Platte im Innern eines metallenen Luftbades rasch auf C. 180° erhitzt. 10 — 20 C. lange weisse Flammen erfüllen flackernd das Innere des Kastens.

Durch Regulirung der Gaslampe gelingt es leicht, diese Phosphorescenzverbrennung stundenlang im Gang zu erhalten, ohne dass die gewöhnliche blaue Schwefelflamme auftritt.

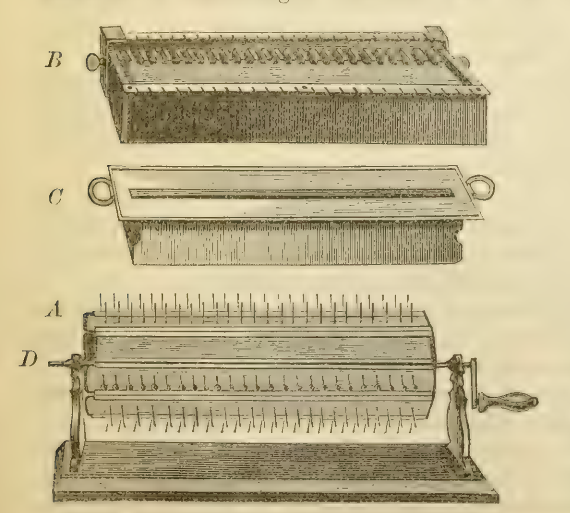
Es entsteht nichts weiter als Schwefeldioxyd. *(Ber. d. d. chem. Ges. 16, 139.)* *C. J.*

Gährung der Cellulose. — Hoppe-Seyler hat bewiesen, dass durch Fermente im Kloakenschlamm Cellulose zu Kohlensäure und Sumpfgas umgewandelt wird. Eine kleine Portion durch Schlämmen gereinigten Kloakenschlammes von bekanntem Gehalte 1) an organischen Stoffen im Ganzen, 2) speciell an in Alkohol, Aether, verdünnter Salzsäure, verdünnter Natronlauge unlöslicher Cellulose wurde in einer Flasche auf einer gewogenen Menge Filtrirpapier von bekanntem Gehalte an Cellulose und mit destillirtem Wasser eingeschlossen.

Die entwickelten Gase wurden über Quecksilber aufgefangen, täglich etwa 20—25 C. C., bestehend aus etwas über 50 Volumprocenten CO^2, ca. 45 Volumprocenten CH^4 und wenigen Procenten H. Der Gährungsversuch ist seit 13 Monaten im Gange und hat in dem Gasgemische bereits mehr als doppelt soviel Kohlenstoff geliefert, als das Gewicht der organischen Substanz des Kloakenschlammes betrug; es muss also der grössere Theil von CO^2 und CH^4 vom Filtrirpapier herstammen.

Da das Ferment für diese Gährung in jedem Schlamme, der organische Stoffe enthält, vorhanden ist, so muss dieser Process der Cellulosegährung, soweit die Temperatur ihn zulässt — Verfasser operirte bei ca. 20° — in gewaltigem Maassstabe an der Erdoberfläche erfolgen. *(Ber. d. d. chem. Ges. 16, 122.)* *C. J.*

Apparat zum Ueberziehen der Pillen mit Gelatine. — Beistehende Abbildungen erläutern den von einem amerikanischen Apotheker Wells construirten Apparat zum Ueberziehen von Pillen mit Gelatine. Die zu überkleidenden Pillen rollen in dem flachen Trog *B* in die einseitig angebrachten Rinnen, von wo sie durch die Nadeln des Trägers *A*, der wie die andern Nadelträger von dem Drehcylinder *D* leicht abgenommen werden kann, aufgespiesst werden. Nach dem Eintauchen der Pil-



len in die in dem Deckeltroge des Wasserbades *C* befindliche Gelatinelösung kommt der Nadelträger auf den Cylinder, der bis zum Erhärten der Gelatine gedreht wird, alsdann werden die Pillen durch einfaches Durchziehen der Nadeln durch die an der Vorderkante von *B* befindlichen Einschnitte von den Nadeln fertig abgestreift. Auch für Ueberzüge mit Tolubalsam und ähnlichen Substanzen eignet sich der kleine Apparat. *(New Remedies. Vol. XII. No. 4. pag. 116.)*
M.

Gegen Hühneraugen empfiehlt Gezou die Salicylsäure vermöge ihrer erweichenden Wirkung in folgender Mischung:

Acid. salicylic. 30 pt.
Extr. Cannab. Ind. 5 pt.
Collod. elast. 240 pt.

Die Mischung, in der das Extr. Cannab. Ind. die Rolle eines Anodynums spielen soll, wird mit dem Pinsel aufgetragen und nach Bedürfniss erneuert; nach 4 — 5 Tagen löst sich das Hühnerauge meist erweicht los. *(Med. and Surgic. Reporter. — The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 670. pag. 884.)* *M.*

Auf Ceylon einheimische Arzneipflanzen. — Naturgemäss suchen sich die Colonieen in ihrem Bedarf an Arzneimitteln vom Mutterlande schon aus ökonomischen Rücksichten möglichst unabhängig zu machen und besonders die pflanzlichen Drogen durch einheimische zu ersetzen, was zu einer näheren Prüfung letzterer in chemischer und therapeutischer Hinsicht Veranlassung gibt. So legte Colonicalarzt Ondaatze von Ceylon auf einem Meeting der Pharm. Society eine grössere Anzahl Ceylanischer Drogen vor, die bis jetzt als Volksmittel geschätzt nun auch in chemischen und cinischen Untersuchungen ihren Werth zeigen sollen. Es gehören dahin:

Die Samen von Randia dumetorum, bestimmt, die Ipecacuanha zu ersetzen, in Dosen von 0,3 — 0,6 g. wie Ipecacuanha wirkend, mit letzterer derselben Familie angehörend, wie auch Randia uliginosa, in Indien gegen Dysenterie gerühmt.

Sethia acuminata, eine Erythroxylacee, deren Blätter als Vermifugum benutzt werden; der Saft der Blätter oder gepulverte Blätter mit Zucker und Ricinusöl gemischt haben keinen unangenehmen Geschmack und werden von Kindern gern genommen.

Antiseptische Eigenschaften beobachtete Ondaatze am Holze von Coscinium fenestratum, von dem eine Abkochung bei eitrigen Geschwüren mit Erfolg benutzt wird; Fleischstücke sollen sich in dem Decocte wochenlang unverändert halten und beruht die antiseptische Wirkung wahrscheinlich auf dem Gehalt an Berberin.

Semecarpus Gardneri liefert ein schwarzes Harz, das mit Terpentinöl einen guten Lack für Holz und Metall gibt. — Die schwarzen, bitter und kratzend schmeckenden Samen von Veronica

anthelmintica werden von Erwachsenen in Dosen von 2—4 g. gegen Spulwürmer gebraucht.

Der Milchsaft von Alstonia scholaris liefert eine Masse, die der Guttapercha nicht nachstehen soll.

Endlich wird noch Acorus Calamus angeführt, dessen Wurzelstock in dieser seiner Heimath fast ausschliesslich als Anthelminticum angewandt wird, wie überhaupt die Wurmmittel in der indischen Medicin eine grosse Rolle zu spielen scheinen. *(The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 667. pag. 818.)* *M.*

Alkaloïdgehalt der auf Jamaica cultivirten Chinarinden. Dr. B. H. Paul hat in jüngster Zeit eine Reihe Jamaicarinden auf Alkaloïdgehalt untersucht und sind seine Resultate insofern bemerkenswerth, als sie von den vor 2 Jahren von J. E. Howard erhaltenen wesentlich differiren und eher den Durchschnittsgehalt repräsentiren, während die von Howard untersuchten Rinden auserlesene Proben waren.

	Art der Rinde.	Chinin.	Chinidin.	Cinchonidin.	Cinchonin.	Amorphes.	Gesammtgehalt.
1. Cinchona officinalis	Stamm	3,74	0,04	1,77	0,23	0,30	6,08
	Ast	1,08	Spuren	0,37	0,60	0,20	2,25
	Wurzel	2,90	1,01	0,67	4,60	0,58	9,76
2. Cinchona succirubra	Stamm	2,04	0,13	2,58	2,45	0,50	7,70
	Ast	0,78	—	0,47	0,23	0,29	1,77
	Wurzel	1,76	0,34	1,39	4,40	0,90	8,79
3. Bastard ?	Stamm	2,47	—	2,24	0,90	0,52	6,13
	Ast	1,00	—	0,87	0,40	0,36	2,63
	Wurzel	2,45	0,57	2,02	3,54	0,56	9,14
4. Cinchona Calisaya	Stamm	0,34	0,23	0,82	0,82	1,80	4,01
	Ast	—	—	—	—	—	1,30
	Wurzel	Spuren	4,07	0,45	1,80	0,65	6,97
5. Cinchona micrantha	Stamm	1,13	0,30	0,67	3,24	0,68	6,02
	Ast	0,43	—	0,28	0,60	0,50	1,81

Diese Data sind in mancher Beziehung recht interessant; besonders fällt der geringe Chiningehalt der Calisaya auf, der entweder in ungünstigen Boden- und klimatischen Verhältnissen speciell für diese Species seinen Grund hat oder nach Howard seine Erklärung darin findet, dass die als Calisaya nach Jamaica importirte Cinchona in Wirklichkeit C. micrantha, var. Calisayirdes war anstatt der echten Ledgeriana mit hohem Chiningehalt der Rinde. *(The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 671. pag. 897.)* *M.*

Tinctura Opii desodorisata. — Den eigenthümlichen unangenehmen Geruch verdankt das Opium einem harzartigen Körper,

dessen Uebergehen in die Tinctur sich vermeiden lässt durch Ausschütteln des wässrigen Opiumauszuges mit Aether, wie es auch die Pharmacopöe der Verein. Staaten vorschreibt. Ein anderes Verfahren, das vor Obigem manche Vorzüge bietet, besteht darin, den wässrigen Opiumauszug heiss mit einer Fettmasse zusammenzuschütteln und zwar empfiehlt als solche R. Rother ein Gemisch von gleichen Theilen Vaselin und Spermacet. 5 Gew. Theile Opium und je 2 Theile Vaselin und Spermaceti werden mit einem Drittel des erforderlichen Wassers 10—15 Minuten erhitzt, nach dem Erkalten die Flüssigkeit abgegossen und mit dem übrigen Wasser die Rückstände noch zweimal ebenso behandelt und die vereinigten Auszüge mit der nöthigen Menge Weingeist versetzt. *(Amer. Journ. of Pharm. February 1883. — The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 669. pag. 860.)* *M.*

Mittheilungen von E. Salkowsky.

1) Verhalten des Kohlenoxydblutes zu Schwefelwasserstoff. Zur Unterscheidung von Kohlenoxydblut und gewöhnlichem Blut besitzen wir ausser der spectroscopischen Untersuchung nur die Hoppe-Seilers'sche Natronprobe, deshalb empfiehlt Verfasser eine zweite unterscheidende Reaction, die auf der grösseren Resistenz des Kohlenoxydhämoglobins gegen Schwefelwasserstoff beruht. Verdünnt man sauerstoffhaltiges Blut soweit, dass eben die Trennung des breiten Absorptionsbandes in zwei Streifen sichtbar wird, versetzt die Lösung mit gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser, so verfärbt sich nach dem Durchschütteln die Flüssigkeit sehr bald und wird unter Bildung von Schwefelmethämoglobin schmutzig grün; eine Eigenschaft, die das Kohlenoxydblut nicht besitzt und dessen rothe Farbe sich nicht merklich verändert.

2) Die Oxydation im Blut. Bekanntlich hat das Blut ausserhalb des Körpers sehr schwache oxydirende Wirkungen. Verfasser hat nun Versuche angestellt, um zu ergründen, ob im Blute gelöste Substanzen durch den atmosphärischen Sauerstoff sich oxydiren lassen, wenn die Oberfläche des Bluts sehr vergrössert und zu einer fortwährenden Erneuerung des Sauerstoffs Gelegenheit gegeben wird. Durch Ausspritzen mit Spreng-Röhren und Anwendung von Salicylaldehyd ist derselbe zu einem bejahenden Resultate gelangt. Durch dieses Verfahren wurde Salicylaldehyd in ansehnlichen Mengen in Salicylsäure übergeführt und somit die Ansicht begründet, dass im Blute gelöste Körper oxydationsfähig sind, also auch im lebenden Körper.

3) Nachweis des Paralbumins. Verfasser modificirte die von Huppert angegebene Methode durch unvollständiges Coaguliren des Paralbumin in Cystenflüssigkeiten nachzuweisen, dahin, dass er die zu prüfende Flüssigkeit durch einige Tropfen Rosolsäurelösung färbt, dann zum Kochen erhitzt und nun unter gutem Umschütteln

$^1/_{10}$ Normalschwefelsäure so lange zutropft, bis die rothe Farbe verschwunden ist. Man erhitzt aufs Neue zum Sieden und setzt nöthigenfalls, d. h. wenn die rothe Farbe wieder auftritt, noch etwas Säure zu. Wird alsdann abfiltrirt, so sind die Filtrate bei serösen Flüssigkeiten stets klar, bei Paralbumingehalt dagegen trübe.

4) Löslichkeitsverhältnisse des phosphorsauren Kalkes im Harn. Normaler Harn trübt sich nicht selten beim Erhitzen unter Ausscheidung von Calciumphosphat, das sich ähnlich coagulirten Eiweiss zusammenballt. Die Ursache zu dieser Erscheinung weist Verfasser nach und findet als Grund dafür das eigenthümliche Verhalten des Calciumphosphates in alkalischer Lösung.

5) Nachweis der Arsensäure durch Silberreaction. Lösungen arsensaurer Salze geben bekanntlich mit Silbernitrat einen röthlich gefärbten Niederschlag, der sich recht gut zur Erkennung der Arsensäure benutzen lässt. Die Reaction misslingt im Gang der Analyse anfänglich öfters, weil das arsensaure Silber nicht allein in Salpetersäure und Ammoniak, sondern auch im salpetersauren Ammon löslich ist. Diese Schwierigkeit lässt sich umgehen, wenn man die Lösung des Schwefelarsens in rauchender Salpetersäure, nachdem diese grossen Theils durch Abdampfen entfernt ist, mit in Wasser aufgeschwemmtem kohlensauren Kalk oder Baryt erwärmt und filtrirt. Die Salze der Arsensäure mit Calcium und Baryum sind zwar schwer löslich, aber dennoch löslich genug für die Silberreaction, das Filtrat giebt daher ausnahmslos bei Gegenwart von Arsensäure mit Silbernitrat einen röthlichen Niederschlag von arsensaurem Silber. *(Zeitschrift f. Physiol. Chemie. Bd. VII. pag. 114.)* *C. Sch.*

Harnstoffbildung. — Durch Analogien geführt, hat E. Salkowski schon Versuche darüber angestellt, ob Amidobenzoësäure im Körper in Uramidobenzoësäure übergeht. Diese Versuche hat derselbe neuerdings wieder aufgenommen und kommt dabei zu folgenden Schlüssen:

1) Die Amidobenzoësäure geht im Organismus der Menschen, Hundes und Kaninchens zum Theil in Uramidbenzoësäure über.

2) Der in Uramidosäure übergehende Antheil der Amidobenzoësäure ist wechselnd, er beträgt im günstigsten Falle etwa 20 %, in der Regel weniger.

3) Der Rest wird theils unverändert, theils als Amidohippursäure ausgeschieden, anderweitige Umsetzungen sind nicht nachweisbar.

4) Die Amidobenzoësäure bildet keine schwefelhaltigen Verbindungen im Organismus, verändert auch die Menge der Aetherschwefelsäuren nicht.

5) Die Uramidohippursäure entsteht nicht in den Nieren.

6) Die Bildung des Harnstoffs wird von der Bildung von Uramidosäure im Körper nicht berührt, sie verläuft vielmehr ungestört

nebenher, die Uramidobenzoësäure bildet sich nicht auf Kosten des Harnstoffes.

7) Die Amidobenzoësäure verursacht ähnlich der Benzoësäure eine wiewohl geringere Steigerung des Eiweisszerfalles. *(Zeitschrift f. Physiol. Chemie. Bd. VII. pag. 93.)* *C. Sch.*

Verlauf der Zuckerbildung durch Diastase. — W. Detmer fand, dass Kohlensäure auf den Verlauf des Processes beschleunigend wirkt. Ebenso wirkt ein ganz geringer Zusatz von Citronensäure, Phosphorsäure und Salzsäure, während grössere Mengen dieser Säuren die Diastase unwirksam machen. Beachtung verdient die Thatsache, dass selbst ziemlich grosse Carbolsäuremengen den Verlauf des Processes nur in geringem Grade beeinflussen. Werden dem Gemisch aus Stärkekleister und Malzextract einige Tropfen concentrirter Kalilauge zugesetzt, so findet eine Umbildung nicht mehr statt; eine äusserst schwache alkalische Reaction hindert die Umbildung hingegen nicht, nur verläuft sie langsamer. *(Zeitschrift für Physiologische Chemie. Bd. VII. pag. 1)* *C. Sch.*

Directe Gährung der Stärke. — Marcano schliesst aus mit gährendem Mais angestellten Versuchen, dass Stärke sich in Zucker und Dextrin und in der Folge in Alkohol umformen kann ohne Zuthun der Einwirkung von Diastase, die aus Pflanzenzellen herrührt, und dass die Wirkung einem Vibrion zu verdanken ist, von dem die Masse wimmelt, und den der Verf. beschrieb. Weitere Versuche lassen schliessen, dass die Diastase ein Product der Lebensthätigkeit dieses Vibrions ist. Um dies sicher nachzuweisen, säete der Verf. den Microb in ein Mittel, das aus Stärke und aus einer Lösung von Albumin in nicht destillirtem Wasser bestand. Der Organismus hat sich erstaunlich darin entwickelt und Marcano konnte constatiren, dass die filtrirte Flüssigkeit, nach Hinzufügung eines Ueberschusses von Chloroform und nachdem dasselbe einige Stunden auf sie eingewirkt hatte, in hohem Grade die Wirksamkeit der Diastase besitzt, ebenso wie gutes Malzextract.

Diese bei Mais gemachten Beobachtungen wiederholen sich, wie zu erwarten war, bei allen stärkehaltigen Körnern, die man in dieser Richtung untersuchte. Gepulvert und mit Wasserzusatz der Temperatur von 40 bis 45° ausgesetzt, erleiden sie sofort eine weingeistige Gährung in der ganzen Masse. Es erscheint ein Microb in drei Formen: Vibrionen, Sporen und Myceliumröhren, welche mit den correspondirenden Formen beim Mais identisch zu sein scheinen. Alle bringen leicht und vollständig Milchzucker, Mannit und Dulcit zum Gähren. In all diesen gekeimten Körnern fand man im Innern den entwickelten Vibrion.

Diese Eigenschaft des Maismicrobes, die Gährung von Lactose und Saccharose zu veranlassen, wird vortheilhaft angewandt bei der

Bereitung von Kumyss. Man sät den Vibrion in lauwarme Milch ein, der man soviel Milchzucker zusetzt, als nöthig ist, um die gewünschte Menge Alkohol zu erzeugen; es entsteht dann eine sehr lebhafte Gährung, die 8 bis 10 Tage dauert, bis aller Zucker umgewandelt ist; diese Gährung erfolgt selbst bei gewöhnlicher Temperatur. Das erhaltene Getränk ist stark weingeisthaltig, wenig sauer, von angenehmem Geruch und Geschmack und enthält grosse Mengen Diastase. Der Microb, welcher die Stärke im Mais und in den stärkmehlhaltigen Körnern in Gährung versetzt und der sich in den Maisstengeln vorfindet, ist derselbe, der die Gährung des Zuckerrohrsaftes in den Zuckerfabriken bewirkt. Diese Vibrionen sind in den Zellen der Stengel dieser Pflanze enthalten, wo man leicht ihre Anwesenheit nachweisen kann. *(Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome VII. pag. 168. Ac. d. sc., 95, 856, 1882.)* *C. Kr.*

Eigenschaften der schleimhaltigen Samen von Lein und Sesam. — Um zu erforschen, wie sich diese Samen nach ihrem Einnehmen auf den Verdauungswegen verhalten, behandelte sie Langlebert nach einander bei verschiedenen Temperaturen mit Wasser, Speichel und Magensaft. Die erweichten, aufgequollenen Samen liessen sich so behandelt leicht zerdrücken, waren jedoch weder innen angegriffen, noch in Bezug auf ihre Form verändert: sie waren also nicht verdaut. Die so bis zu ihrem Austritte aus dem Magen vorbereiteten Samen, werden von den Darmsäften in der Weise beeinflusst, dass der Samenkern aus seiner Hülle herauskommt und das Oel, von welchem er ja eine beträchtliche Menge (Lein $^1/_3$ und Sesam 50 $^0/_0$) enthält, dann eine Emulsion bildet und die reinigende leicht abführende Wirkung hervorruft, welche die Anwendung von Leinsamen zu constatiren gestattet. Die schleimhaltigen Samen haben also eine doppelte Wirkung: eine mechanische, fettige im Magen, indem sie die Vertheilung des Speisebreis erleichtern, die Absonderung des Magensaftes erregen und so die Magenschwäche bekämpfen. Bei ihrem Durchgang durch die Eingeweide, wo sie vortrefflich zur Emulsionsbildung vorbereitet anlangen, wirken sie in dem Grade abführend, wie es der Eigenthümlichkeit des Oeles entspricht, das sie enthalten. Sie erfüllen so den doppelten Zweck: zu gleicher Zeit auf Magen und Darm d. h. auf alle Verdauungswege einzuwirken. *(Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome VII. pag. 146. Bull. gen. de thérap.)* *C. Kr.*

Ueber die organischen Stoffe im Wasser sagt H. Vassal: die Chemie lehre eigentlich nur das Verhältniss der im Wasser befindlichen Stoffe, die Sauerstoff leicht und rasch aufnehmen und gewisse Metallsalze (Kaliumpermanganat) reduciren, sowie, dass das Wasser öfters Nitrate enthält, ein Zeichen der Oxydation organischer Stoffe; über die Natur letzterer giebt sie uns jedoch keine Auskunft.

Nach Chaumont können Stoffe vegetabilischen Ursprungs ohne Nachtheil in starkem Verhältniss im Wasser gelöst vorhanden sein, während Stoffe animalischen Ursprungs sich darin, selbst nicht in geringer Menge, vorfinden können, ohne das Wasser untrinkbar zu machen und doch sind es die vegetabilischen Stoffe, welche die stärkste Einwirkung auf Kaliumpermanganat auszuüben scheinen. Prof. Maggi in Pavia, Certes und Neuville haben den Absatz aus dem Wasser mikroskopisch sehr genau untersucht.

Die wichtigsten hier in Betracht kommenden Organismen, die sich im Wasser finden, sind:

1) Die Bacterien, welche Inficirung bewirken und das Wasser trübe, milchig und undurchsichtig machen.

2) Die Monaden, die man in kleiner Menge im Trinkwasser finden kann. Sie bewirken keine Ansteckung, aber sie leben auf Kosten von in Zersetzung begriffenen Stoffen.

3) Grüne Algen, die sich in allem Wasser entwickeln, das der Luft ausgesetzt ist; sie können in verdorbenem Wasser nicht leben; ihre Abwesenheit ist daher oft ein Zeichen der Fäulniss.

4) Die Infusorien, welche unbestreitbar die Verdorbenheit darthun.

Von diesen 4 Arten von Organismen sind es demnach die Bacterien und Infusorien, bei deren Anwesenheit das Wasser ungesund ist.

Zur Ausführung einer micographischen Untersuchung eines Wassers setzt man 1 C. C. einer einprocentigen wässrigen Lösung von Osmiumsäure zu 30 bis 40 C. C. des zu untersuchenden Wassers. Hierdurch werden alle vegetabilischen und animalischen Organismen rasch getödtet, ohne ihre Gestalt zu verändern. Bei an Organismen reichem Wasser kann die mikroskopische Untersuchung schon nach einigen Stunden erfolgen; bei reinem Wasser muss 24 bis 48 Stunden gewartet werden. Immer wird die Flüssigkeit erst nach einem genügend langen Aufschub vorsichtig abgegossen und dann der Absatz einer sieben- bis achthundertfachen Vergrösserung unterworfen. Eine tiefere Kenntniss der unendlich kleinen Wesen der Natur ist nicht absolut nothwendig, um eine micrographische Analyse von Wasser auszuführen.

Man kann sich zum Vergleiche mikroskopischer Präparate bedienen, die käuflich zu erhalten sind und welche die verschiedenen Organismen wie Diatomeen, Bacterien, Infusorien etc. mit genauer Bezeichnung enthalten. Das Auge des Beobachters findet nach einiger Uebung sehr leicht die Aehnlichkeit zwischen den präparirten Organismen und den im Rückstande des analysirten Wassers befindlichen. Man gelangt bald dazu nach ihren Formen die Bacterien von den Diatomeen, die Monaden von den Infusorien etc. zu unterscheiden und die Trinkbarkeit eines Wassers durch mikroskopische Untersuchung seines durch Osmiumsäure gebildeten Absatzes festzustellen. *(Journal de Pharmacie d'Anvers. Tome 20. p. 1.)* *C. Kr.*

Reine Kohle für elektrische Beleuchtung. — Jacquelain sagt am Schlusse einer grösseren Abhandlung, in welcher er eingehend die verschiedenen Verfahren der Reinigung natürlicher Kohlen [1] und ihre directe Darstellung beschreibt, dass das Leuchtvermögen und die Beständigkeit des elektrischen Bogens einer reinen Kohle, einerlei ob sie direct oder durch Reinigung erhalten wurde, in gleichem Verhältniss mit ihrem specifischen Gewicht, ihrer Härte und Reinheit zunimmt. Natürliche Graphitkohle aus Sibirien, von der im Conservatoire de Paris eine reiche Sammlung sich befindet, erlangt durch Reinigung ein Leuchtvermögen, das doppelt so stark ist wie jenes, das sie in natürlichem Zustande zeigt und um $^1/_6$ jenes reiner künstlicher Kohle übertrifft. Eine reine künstliche sehr harte und glänzende Kohle gab eine Leuchtkraft, die sich bis zu der von 236 Carcel'scher Lampen erhob.

Verf. untersuchte verschiedene Proben von Graphit aus Sibirien und ebenso mehrere Proben von Retortengraphit und fand, dass trotz ihrer viel grösseren Härte, ihr specifisches Gewicht durchgängig niedriger ist, wie das des sibirischen Graphits, was die Ueberlegenheit des Leuchtvermögens des natürlichen Graphits von Sibirien erklärt, wenn derselbe gereinigt worden war.

Die Proben von Graphit aus Sibirien zeigten ein specifisches Gewicht, das zwischen 2,2855 und 2,4177 schwankt; sie gaben 5,184 bis 8,674 $^0/_0$ Asche, wovon durch Behandlung mit Fluorwasserstoffsäure 4,284 bis 7,907 $^0/_0$ den Proben entzogen werden konnte, so dass also nur 0,767 bis 0,900 $^0/_0$ Asche zurückblieben.

Die Proben von Retortengraphit zeigten ein specifisches Gewicht zwischen 1,9032 und 1,9935 und einen Aschengehalt von 3,378 bis 3,602 $^0/_0$; die Behandlung mit Fluorwasserstoffsäure entfernte von ihm nur 0,216 bis 0,502 $^0/_0$, so dass also noch 3,100 bis 3,162 $^0/_0$ zurückblieben. *(Annales de Chimie et de Physique. Série 5. Tome 27. pag. 537.)* *C. Kr.*

Ueber die Basen der Pyridin- und Chinolinreihe berichtet Oechsner de Coningk in einer grösseren Abhandlung über folgende neue Thatsachen. Die Destillation von Cinchonin mit Kali liefert mehrere Pyridinbasen, die zu zweien isomer sind und unter denen sich namentlich 2 Lutidine und 2 Collidine befinden. Die Destillation von Brucin mit Kali lässt eine kleine Menge von neutralen Producten und Pyridinbasen, so auch β Lutidin und β Collidin sich bilden. Das β Lutidin wurde mit seinem Isomeren abgeschieden und durch ein Verfahren rein erhalten, das es ermöglicht, die Pyridin- und Chinolinbasen leicht zu reinigen.

Das Chloraurat des β Lutidins unterliegt ähnlichen Modificationen, wie die Pyridinchlorplatinate, die bisher für charakteristisch

---

1) Vergl. Arch. d. Pharm. 220. Bd. Seite 788.

galten. Die Oxydation der Base liefert Nicotinsäure. Das β Lutidin ist ein heftiges Gift und besitzt viel energischere giftige Eigenschaften als das β Collidin. In dem rohen Chinolin, das von Cinchonin und Brucin herrührt, findet sich ein Collidin (β Collidin), das bei 196° siedet. Durch das Auffinden dieser Base glaubt der Verf. definitiv die Isomerie der Pyridinbasen, welche von Cinchonin und Brucin herstammen, mit den Pyridinbasen des Steinkohlentheers und des Oleum animale Dippelii festgestellt zu haben.

Die Oxydation des β Collidins giebt eine Carbopyridinsäure, die Homonicotinsäure, analog der Toluylsäure. Durch eine anderweitige Oxydation verwandelt sich diese Säure in Cinchomeronsäure. Man kann daher das β Collidin als ein Methyläthylpyridin betrachten. Die Oxydation von β Collidin in der Wärme liefert Nicotinsäure. Das β Collidin ist ein Mittel gegen Wechselfieber, sehr giftig und hebt die Reflexe der Hornhaut auf. In dem rohen von Cinchonin herrührenden Chinolin findet sich ein Tetrahydrochinolin; dies ist die erste Hydrochinolinbase, die von einem oxydirten Alkaloïde herrührt: ihr Vorkommen bestätigt die Hypothese von Wischnegradsky, nach welcher die Pyridin- und Chinolinbasen in den Alkaloïden als Wasserstoffverbindungen existiren. Die Base ist isomer mit dem Tetrahydrochinolin der Synthese und wird wie dieses durch die schwächsten Oxydationsmittel in Chinolin umgewandelt.

Ferner bildet sie das Mittelglied zwischen den zwei Reihen von Basen, die sich zu gleicher Zeit bei der Zerstörung von Cinchonin durch Aetzkali bilden. Chinolin, das von Cinchonin herrührt, ist mit theerartigen Stoffen gemischt, von denen man es leicht trennen kann. Befreit von diesen Stoffen und seinem höheren Homologen, dem Lepidin, siedet es bei 236 bis 237° unter einem Drucke von 775 mm. Chinolin übt bei gewissen Fiebern (Pyämie) eine ausgesprochenere und dauerndere Wirkung aus als Chinin. Das Pyridin besitzt die giftigen Eigenschaften, welche die Pyridinreihe charakterisiren; es scheint ein ebenso heftiges Gift zu sein, wie das β Lutidin. *(Annales de Chimie et de Physique. Série 5. Tome 27. pag. 433.)* *C. Kr.*

Erzeugung von Anästhesie durch Zusammenwirken von Stickoxydul und Chloroform. — L. de Saint-Martin theilt mit, dass nach von ihm angestellten Versuchen ein Gemenge von 85 Vol. Stickoxydul, 15 Vol. Sauerstoff und 6 bis 7 g. Chloroform pr. Hectoliter sehr schnell Anästhesie hervorbringt und die Periode der Erregung gar nicht erscheinen lässt, da das Chloroform so zu sagen viel mehr verdünnt ist und unter diesen Bedingungen keine reizende Wirkung auf die ersten Athmungswege ausübt. Die wirksame Zone [1] dieser anästhetischen Mischung ist offenbar weit aus-

1) Vergl. Archiv d. Pharm. 220. Bd. Seite 530.

gedehnter, wie jene des Chloroforms; sie muss inbegriffen sein. zwischen der dieses letzteren Agens und der des Stickoxyduls. Man kann mit Hülfe dieser Methode in grossem Maasse Vortheil ziehen aus den Vorzügen, die das Stickoxydul als anästhetisches Mittel hat, ohne lästig und kostspielig unter Druck operiren zu müssen. *(L'Union pharmaceutique. Vol. 24. No. 4. pag. 22; Comptes rendus.)*
C. Kr.

Die Anwendung von Vaselin mit Borsäure wird von L. Championnière bei empfindlichen Hautwunden, übelriechendem Ekzema etc. sehr empfohlen. Er macht in seiner Praxis den vielseitigsten Gebrauch von dieser antiseptischen, nicht reizenden Mischung, die sich unbegrenzt lange gut erhält.

Ihre Vorschrift ist: 6 g. Borsäure werden sehr fein verrieben und mit 30 g. Vaselin gut gemischt. Glycerin oder Alkohol zum Lösen der Borsäure hierbei anzuwenden, widerräth der Verf. sehr, da dies die Salbe reizend machen würde. Soll dieselbe wohlriechend sein, was in der Kinderpraxis öfters gewünscht wird, so lässt Verf. noch 50 Centig. Perubalsam zusetzen. *(L'Union pharmaceutique. Vol. 23. No. 11. pag. 506. Journ. de méd. et chir. prat.)*
C. Kr.

Verfälschungen von Glycerin. — Nach F. Jean sind Bleioxyd, Kalk und Buttersäure die Verunreinigungen, die man am häufigsten im Glycerin des Handels antrifft. Sie kommen von einer schlechten Fabrikation oder unvollkommenen Reinigung. Die Parfümerie-Fabrikanten untersuchen das Glycerin mit Silbernitrat. Ist es rein, so darf das Reagens das Glycerin nach 24 Stunden nicht merklich gefärbt haben. Wird Chloroform mit gleichviel Glycerin gemischt, geschüttelt und einige Zeit stehen gelassen, so trennt sich die Mischung in 2 leicht unterscheidbare Schichten; die obere besteht aus reinem Glycerin und die untere aus mit den Verunreinigungen gemischtem Chloroform.

Bei reinem Glycerin muss das Chloroform hell bleiben, sonst bemerkt man an dem Scheidepunkt der beiden Schichten eine graue Zone, die von den Verunreinigungen herrührt. Setzt man zu mit gleichviel destillirtem Wasser vermischtem Glycerin einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure und dann ein wenig Alkohol, so bildet sich ein weisser Niederschlag, wenn Blei oder Kalk anwesend sind. Schwärzt sich der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff, so rührt er von Blei her. Die Gegenwart von Buttersäure erkennt man, indem man das Glycerin mit starkem Alkohol und Schwefelsäure von 66° mischt und das Gemenge schwach erhitzt: es zeigt sich ein angenehmer Geruch nach Butteräther. Eine Verunreinigung mit Ameisensäure und Oxalsäure zeigt sich, wenn man gleiche Vol. Glycerin mit Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,83 mischt; entwickelt sich

Kohlenoxydgas, so ist das das Glycerin nicht rein. Um zu erfahren, welche von diesen Säuren, oder ob beide zusammen im Glycerin vorhanden sind, setzt man zu einem Theil des Glycerins Alkohol von 40° und einen Tropfen Schwefelsäure und erhitzt schwach: der Geruch von Ameisenäther (nach Pfirsichen) beweist die Anwesenheit von Ameisensäure. Fügt man zu mit seinem gleichen Vol. Wasser verdünntem Glycerin 2 Tropfen einer Chlorcalciumlösung, der man ein wenig (ganz carbonatfreies) Ammoniak zusetzte, so bildet sich ein weisser Niederschlag von Calciumoxalat, wenn das Glycerin Oxalsäure enthält. Zum Nachweis von Zucker, Glykose, Gummi, Dextrin, die oft zum Verfälschen des Glycerins dienen, werden in einer Porzellanschale auf das zu untersuchende Glycerin 150 bis 200 Tropfen destillirtes Wasser gebracht, 3 bis 4 Centig. Ammoniummolybdat und ein Tropfen reine Salpetersäure zugesetzt und das Ganze $^{1}/_{2}$ Minute lang gekocht. Enthält das Glycerin Zucker oder Dextrin, so bildet sich eine blaue Färbung. Glycerin, dem Rohrzucker zugesetzt ist, giebt mit einigen Tropfen Schwefelsäure von 66° zum Sieden erhitzt eine schwarze, von der Verkohlung des Zuckers herrührende Färbung. Glykose wird mit Hülfe von Aetznatron aufgefunden, das beim Sieden eine braune Färbung bewirkt. *(L'Union pharmaceutique. Vol. 23. No. 11. pag. 493. Journ. d. Ph. d'Als. — Lorr.)* *C. Kr.*

Desinficirende und antiseptische Wirkung des Kupfers. Burcq erinnert an seine zahlreichen Nachforchungen, deren neueste er 1880 der Académie de Médecine mittheilte; sie zeigten, dass die Kupferarbeiter, die viel Kupferstaub einathmen, vor der Cholera gesichert sind; einige Ausnahmen finden sich allerdings, jedoch in ebenso geringer Zahl, wie bei der Impfung gegen die Pocken. Dieselbe Immunität besitzen die Arbeiter gegen ansteckende Krankheiten, besonders gegen den Typhus; dies scheint von der sehr stark antiseptischen Wirkung der Kupfersalze herzurühren. Die Erfahrungen der Industrie beim Conserviren von Eisenbahnschwellen, Telegraphenstangen, Wagendecken etc. beweisen, dass jene Salze auch sehr wirksam den Hanf, das Getreide etc. gegen alle Arten von Parasiten schützen.

Verf. schlägt daher vor, durch geeignete unschädliche Mittel, sich ebenso, wie es bei den Kupferarbeitern der Fall ist, gegen ansteckende Krankheiten sicher zu stellen; besonders erwartet er gute Resultate von Anwendung eines Kupfersalzes in diesem Falle. Mit Vortheil dürften sich die Kupfersalze auch bei dem Barackenbau anwenden lassen. Die gewöhnlichen Bretterfussböden werden bald Schlupfwinkel von Contagien, die man dann auf keine Weise entfernen kann. Die Bretter werden überdies bald von Schimmelpilzen ergriffen.

Es wäre sowohl wegen der Kosten, als auch vom hygienischen Standpunkte aus vortheilhaft, sie aus mit Kupfersulfat imprägnirtem

Holze zu verfertigen. Hierdurch würde das seither gebräuchliche Behandeln mit Kalk, Abwaschen mit Carbolwasser etc. überflüssig und andrerseits der Boden weit haltbarer. *(Répertoire de Pharmacie. Tome 11. No. 1. pag. 23.)* *C. Kr.*

Oenocyanin. — Der Farbstoff der schwarzen Trauben und des Rothweins, welchem Maumené den Namen Oenocyanin gab, findet sich in den Trauben bereits 8 bis 12 Tage vor vollständiger Reife, jedoch ohne Färbung. Dies lässt sich durch folgenden merkwürdigen Versuch nachweisen. Man bricht eine noch vollkommen grüne Traube von einem Weinstocke, bei dem die Reife sich durch die rothe Färbung einiger Trauben anzeigt. Diese grüne Traube in luftleerem Raume über eine hinreichende Menge sehr concentrirter Schwefelsäure gebracht, wird in 3 bis 4 Tagen soweit trocken, dass sie feste Beeren mit härtlichem Fleische zeigt. Obgleich sie fast absolut trocken sind, absorbiren diese Beeren, deren Farbe sich sehr wenig änderte und kaum etwas gelblich geworden ist, schnell Sauerstoff und Feuchtigkeit aus der Atmosphäre, einige Minuten nach der Einführung von Luft unter die Glocke.

Zugleich mit der Absorption werden die Beeren schwarz. Man kann dies Schwarzwerden mit den Augen verfolgen und es geht bis zur Intensität der Färbung, die man viel später an den frischen, am Stocke gebliebenen und zu ihrer vollen Reife gelangten Beeren findet. Das Oenocyanin ist demnach anfangs farblos und wird dann blauschwarz, wie fast alle andren vegetabilischen Farben, durch eine einfache Oxydation und möglicherweise eine Verwandlung in Hydrat, was nebenbei bemerkt beweist, dass Eisen die Färbung nicht mitverursacht.

Verf. hofft später diesen Farbstoff darstellen und analysiren zu können. *(Répertoire de Pharmacie. Tome 11. No. 1. pag. 13.)*
C. Kr.

Darstellung von Aluminiumsulfat des Handels. — Debray sagt, seit langer Zeit sei die Industie bestrebt, den Kali- oder Ammoniakalaun durch das an Thonerde reichere Aluminiumsulfat zu ersetzen. Kalialaun enthält im Maximum 11 % Thonerde, Aluminiumsulfat kann davon 15 % enthalten, wenn es nicht zu wasserhaltig ist. Die billige fabrikmässige Darstellung des eisenfreieien Aluminiumsulfats ist schwierig, dagegen bietet die des reinen Alauns keine Schwierigkeit, selbst wenn das verwandte Aluminiumsulfat sehr eisenhaltig ist.

Verf. geht die verschiedenen jetzt in Frankreich und dem Auslande, zur Darstellung von Aluminiumsulfat, angewandten Verfahrungsweisen durch und bespricht ihre Vorzüge und Mängel vom Kostenstandpunkte aus. Neuerdings hat man ein neutral genanntes Aluminiumsulfat in den Handel gebracht. Mit Kaliumferrocyanid giebt dieses Salz nicht den blauen Niederschlag der Eisenoxydsalze,

Es enthält aber dennoch in Wirklichkeit Eisen. Man bereitet es, indem man die eisenhaltigen Thonerdelösungen mit Zink sieden lässt, das sich mit der Schwefelsäure zu Zinksulfat verbindet; zu gleicher Zeit veranlasst der bei dieser Reaction entbundene Wasserstoff den Uebergang des Eisenoxydes in Oxydul. Das neutrale Sulfat des Handels muss demnach als ein Gemenge von Sulfaten des Aluminiums, des Zinks und Eisenoxyduls betrachtet werden. Das Eisenoxydulsalz giebt mit Kaliumferrocyanid keinen Niederschlag von Berlinerblau, aber eine blaue Fällung mit Kaliumferricyanid. Letzteres Reagens wird für gewönlich bei diesen Untersuchungen nicht angewandt, weil die alaunhaltigen Producte fast immer das Eisen als Oxyd enthalten.

Verf. macht zum Schlusse auf die Schwierigkeit aufmerksam, welche die Bestimmung der Thonerde, in Gegenwart von Zinksulfat, in dem neutralen Aluminiumsulfat des Handels bietet. Die durch Ammoniak gefällte Thonerde kann bei Gegenwart von Zinksulfat bis zu 25 % ihres Gewichtes Zinkoxyd festhalten. Ebenso kann ein Aluminiumsulfat, das in Wirklichkeit 12 % Thonerde enthält, bei der Analyse einen Gehalt von 15 % Thonerde angeben. *(Répertoire de Pharmacie. Tome 11. No. 1. pag. 14. Moniteur Quesneville.)* *C. Kr.*

Die Untersuchung eines bleihaltigen Wassers unternahm Gautrelet, als gleichzeitig bei 11 Bewohnern eines Hauses mehr oder minder schwere Bleivergiftungen vorkamen, denen ein bejahrter Mann erlag. Der Verdacht lenkte sich auf das in der Küche verwandte Wasser, in dem sich mit den bekannten Reagentien Blei und ausserdem auch Eisen nachweisen liess. Das Wasser wurde durch eine Pumpe aus einem Brunnen im Garten in ein 3 Meter über dem Boden befindliches Reservoir befördert, von wo es durch ein starkes 30 Millimeter weites und gegen 50 Meter langes Bleirohr in die Küche geleitet wurde. 28 Jahre lang war bereits ohne Anstand durch diese Einrichtung das Wasser zum Verbrauch in die Küche befördert worden, als die Vergiftungsfälle auftraten. Das Bleirohr wurde abgenommen, durchschnitten und zeigte im Inneren zwei gänzlich von einander verschiedene concentrische Lagen. Die erste weisse, am Metall festhaftende, bestand aus Calciumcarbonat und Bleihydrocarbonat; die zweite war feucht, ockerfarbig und gelbroth in trockenem Zustande; sie bestand aus einem Gemenge von Oxyden und Carbonaten des Eisens und Bleis; diese zweite Lage, welche durch Reiben leicht abging, gab dem Verf. folgendes Verhältniss von Eisen und Blei per Quadratcentimeter der Oberfläche:

Eisenoxyd Fe^2O^3	. . . .	0,00784
Bleioxyd PbO	. . . . .	0,00692.

Weder in diesen beiden Lagen, noch im Wasser fanden sich Sulfate, ebensowenig wie von Kupfer oder Zink.

Verf. erklärt die auffallende Erscheinung, dass das Wasser, nach so langjährigem Gebrauch, plötzlich so schädlich wurde in folgender

Weise: In der Umgebung des betreffenden Hauses finden sich eisenhaltige Quellen. Durch irgend einen noch unaufgeklärten Umstand, hat eine dieser Quellen, vielleicht durch eine Erdspalte, Gelegenheit gefunden ihr Wasser mit jenem des Brunnens zu mischen. Dies würde für sich allein dasselbe unschädlich lassen. Aber das Innere des Rohres bedeckt sich mit einer Lage von Eisenoxyd und -carbonat auf der ersten Schicht. Diese Schicht, die sich fast immer aus den in dem Trinkwasser enthaltenen Salzen in den Leitungsröhren bildet und die schützende Lage genannt wird, bestand bei dem betreffenden Wasser nur aus Calciumcarbonat. Wegen dieser schützenden Lage hätte der nachfolgende eisenhaltige Absatz eigentlich keine Wirkung auf das Metall ausüben können. Aber diese schützende Lage war einestheils sehr porös, andrerseits befanden sich das Oxyd und Carbonat des Eisens im nascirenden Zustande, daher bildete sich wohl ein galvanisches Element, in welchem das Blei die Rolle des elektropositiven und das Eisenoxyd die des elektronegativen Elementes und die schützende Lage die Stelle eines porösen Gefässes vertrat.

Diese Annahme, welche aus den Resultaten der Analyse hervorgeht, wird noch durch den Umstand bestätigt, dass die Bleiverbindung durch die schützende Lage hindurch in die eisenhaltige Ablagerung hinübergelangt war. Diese Bleiverbindung ist leicht löslich, weil sie sich eben bildet, sie wird schnell von dem Wasser fortgerissen, mit dem sie fortan in Contact ist. Diese doppelte physikalische und chemische Einwirkung der secundären eisenhaltigen Ablagerung auf das Blei des Rohres, durch die erste schützende Lage hindurch, erklärt, warum das Wasser so rasch giftig wurde. *(Répertoire de Pharmacie. Tome XI. No. 1. pag. 10.)* *C. Kr.*

Verhalten des Tyrosins und der aromatischen Oxysäuren im Organismus. — Im normalen Harn des Menschen und der Säugethiere sind bis jetzt zwei aromatische Oxysäuren aufgefunden, Hydroparacumarsäure und Paroxyphenylessigsäure, die zweifellos ebenso, wie die im Harne vorkommenden Phenole, Zersetzungsproducte des Eiweisses, bezw. des Tyrosins sind. Hydroparacumarsäure erhielt Baumann in reichlicher Menge bei der Fäulniss des Tyrosins durch Pancreas, auch fand er sie im Eiter einer jauchigen Peritonitis; Salkowski fand dieselbe in faulem Fleisch. Paroxyphenylessigsäure stellten Salkowski aus gefaultem Eiweiss dar; Brieger fand sie im jauchigen Eiter. Eine Zunahme beider Säuren constatirte Blendermann nach Tyrosingenuss. Dieses selbst ist weder im normalen Harne enthalten, noch wird es unverändert im Harn ausgeschieden; es verschwindet als solches vollständig und unterscheidet sich in dieser Hinsicht von allen bis jetzt untersuchten aromatischen Substanzen. Die Frage, ob die im normalen Harn vorhandenen und durch Tyrosingenuss vermehrten Oxysäuren als Durchgangsproduct

der Verdauung des Tyrosins entstehen, ist von Baumann verneint worden, dieser fand, dass die Hydroparacumarsäure den Organismus unverändert verlässt. Dasselbe Verhalten haben Baumann und Herter für die drei isomeren Oxybenzoësäuren und einige andere aromatische Säuren nachgewiesen. Neuerdings hat C. Schotten das Verhalten der Hydroparacumarsäure und ihrer beiden Homologen, der Paroxyphenylessigsäure und der Paroxybenzoësäure im menschlichen Organismus eingehend studirt und hat namentlich auch festgestellt, in welchen Mengen die genannten Säuren den Organismus unverändert, bezügl. oxydirt oder gepaart wieder verlassen. Es hat sich dabei herausgestellt, dass dieselben im Organismus so wenig verändert werden, dass sie unmöglich als Durchgangsproducte der normalen Zersetzung des Tyrosins angesehen werden können und dass die geringen Mengen Säuren, welche sich im normalen Harn und nach Tyrosingenuss finden, ihre Entstehung aus dem Tyrosin einem Fäulnissprocess verdanken müssen. Weiter erhellt aus den Versuchen, dass gerade die Amidgruppe, welche allein das Tyrosin von der Hydroparacumarsäure unterscheidet, bestimmend für das Schicksal des Tyrosins im Thierkörper ist. Alle vom Tyrosin derivirenden Oxysäuren zeigen nicht nur alle im Organismus eine weit grössere Beständigkeit, als das Tyrosin selbst, sondern es ergeben sich auch bestimmte Unterschiede in dem Verhalten der Oxysäuren unter sich. Am beständigsten ist die Oxyphenylessigsäure.

Ein in gewisser Beziehung analoges Verhalten zeigen die nicht hydroxylirten aromatischen Säuren im Organismus, die Phenylpropionsäure und die Phenylessigsäure. Erstere wird vollständig zu Benzoësäure, resp. Hippursäure oxydirt, letztere wird nicht oxydirt, sondern bildet mit Glykokoll die Phenacetursäure. *(Zeitschrift für Physiol. Chemie. Bd. VII. pag. 23.)* *C. Sch.*

Verhalten der aus dem Eiweiss durch Fäulniss entstehenden aromatischen Säuren im Thierkörper. — Bis jetzt sind vier aromatische Säuren als Producte der Fäulniss von Eiweiss bekannt: zwei der Benzoësäure homologe, die Phenylessigsäure und Phenylpropionsäure und zwei der p-Oxybenzoësäure homologe, die p-Oxyphenylsäure und die p-Oxyphenylpropionsäure, die sich theils regelmässig im Darmkanal bilden, theils bilden können. E. und H. Salkowski stellten dieserhalb Versuche an, in welcher Weise dieselben sich nach der Resorption im Körper verhalten.

1) Phenylessigsäure geht im Thierkörper eine Verbindung mit Glykokoll ein von der Formel $C^{10}H^{11}NO^{3}$ und wird als solche im Harn ausgeschieden. Verfasser nennen diese Verbindung Phenacetursäure. Behufs ihrer Darstellung wird der Harn eingedampft, mit Alkohol ausgezogen, der Auszug verdunstet, mit Schwefelsäure stark angesäuert und wiederholt mit alkoholhaltigem Aether geschüttelt und der ätherische Auszug abdestillirt. Der Rückstand wird mit

Kalkmilch erwärmt, der überschüssige Kalk mit Kohlensäure entfernt, das Filtrat mit Kohle entfärbt und zur Krystallisation gebracht. Aus dem Calciumsalz wird die Säure durch Salzsäure abgeschieden.

Die Säure krystallisirt in dicht auf einander liegenden Blättern, oder in dicken, anscheinend rechtwinkeligen Prismen mit 2flächiger Zuspitzung. Sie ist in Wasser schwer löslich, in heissem Wasser leichter als in kaltem, aber auch in kaltem viel leichter als die Hippursäure.

2) Phenylpropionsäure wird im Thierkörper in Harnsäure umgewandelt und als solche im Harn ausgeschieden. Dagegen findet sich keine Spur von Hydrozimmtsäure, ebensowenig eine etwaige Glykokollverbindung der Hydrozimmtsäure. Zieht man in Betracht, dass die Mandelsäure zu Benzoësäure oxydirt wird, ebenso das Acetophenon im Körper nicht Benzoylcarbonsäure bildet, sondern Benzoësäure, so lässt sich folgender Satz aufstellen: Die der Benzoësäure homologen Säuren werden zu Benzoësäure oxydirt, wenn die Seitenkette mehr als zwei C-Atome enthält, oder ihre Stabilität durch Ersetzung eines H-Atom durch OH, oder zweier Atome H durch O, wie in der Benzoylcarbonsäure, geschwächt ist.

3) p-Oxyphenylessigsäure wurde zuerst von dem Verfasser als Spaltungsproduct der Hornsubstanz und aus Eiweiss durch Fäulniss erhalten. Dieselbe geht im Thierkörper manchmal in Oxyphenacetursäure über, wird aber auch manchmal als p-Oxyphenylessigsäure wieder ausgeschieden.

4) Oxyphenylpropionsäure. Die zu den Versuchen benutzte Säure wurde aus der p-Amidophenylpropionsäure dargestellt. Dieselbe wird zwar im Körper oxydirt, doch nicht in der vom Verfasser erwarteten Weise. Eine Steigerung des Eiweisszerfalles im Körper wird durch die Oxyphenylpropionsäure nicht, oder nur in geringer Menge bewirkt. *(Zeitschr. f. Physiol. Chemie. Bd. VII. pag. 16.)* *C. Sch.*

Ueber die anregende Eigenschaft des Hafers bringt A. Sanson eine Reihe von Resultaten zahlreicher in der Ecole de Grignon unternommener Versuche. Die Hülle der Frucht des Hafers enthält einen in Alkohol löslichen Stoff, der die Bewegungszellen des Nervensystems anregt. Er ist stickstoffhaltig und scheint der Gruppe der Alkaloïde anzugehören; er ist unkrystallisirbar, feinkörnig, in der Masse braun und theilt Alkohol in verdünnter Lösung eine Amberfarbe mit. Seine Zusammensetzung scheint $C^{56}H^{21}NO^{18}$ zu sein. Verf. schlägt vor, ihn Avenin zu nennen. Alle Varietäten des cultivirten Hafers scheinen fähig, den so durch seine physiologischen Eigenschaften gekennzeichneten Körper zu liefern, sie besitzen jedoch diese Fähigkeit in sehr verschiedenem Grade. Der Körper selbst ist bei allen Varietäten derselbe, die Menge wechselt jedoch nicht allein der Varietät der Pflanze nach, sondern auch nach dem Orte ihres Anbaues. Die weisse Varietät des Hafers enthält weniger von

dem anregenden Stoffe, wie die schwarze. Finden sich weniger als 0,9 % des wirksamen Stoffes im lufttrocknen Hafer, so reicht diese Dosis nicht hin, um sicher die Muskelnerven des Pferdes anzuregen, bei grösserem Gehalt tritt die anregende Wirkung sicher ein. Die Bestimmung des wirksamen Principes, bei der man das angegebene Verhältniss als Kriterium nehmen muss, giebt allein einen sicheren Anhalt für die Schätzung, doch ist weisser Hafer meist weniger anregend wie schwarzer.

Werden die Haferkörner gemahlen, so nimmt die erregende Eigenschaft beträchtlich ab, da aller Wahrscheinlichkeit nach der Körper, der diese Eigenschaft besitzt, hierdurch verändert wird, die anregende Wirkung ist schneller, aber viel weniger kräftig und anhaltend. Diese Wirkung lässt bei dem ganzen Hafer einige Minuten auf sich warten, nimmt bis zu einem gewissen Moment zu, wird dann schwächer und hört nach und nach ganz auf. Die ganze Dauer der anregenden Wirkung betrug bei den Versuchen immer eine Stunde per Kilogramm des genossenen Hafers. *(Bulletin commercial de l'Union pharmaceutique. 11e Année. No. 2. pag. 90. Comptes rendus.)* *C. Kr.*

Glycerin in Salben. — Vigier bespricht in der Gaz. hebdom. die therapeutische Wirksamkeit des Glycerins und erinnert an die Eigenschaft desselben, bei seiner Verwendung in Salbenform das Eindringen von Arzneimitteln in die Haut zu verhindern. Schon vor 16 Jahren beobachtete er, dass Einreibungen einer Lösung von 10 g. Jodkalium in 30 g. Glycerin niemals Jod im Harn auffinden liessen. Nahm man statt Glycerin Fett, so fand sich Jod im Harn. Er beobachtete ausserdem, dass das Einreiben mit der Glycerinlösung vollkommen unschädlich war, dagegen Einreiben mit Fett sehr reizend wirkte, so dass man es nur mit Vorsicht fortsetzen konnte. Eine Lösung von 1 g. salzsaurem Morphin in 20 g. Glycerin zeigte, selbst nach 24 Stunden dauernder Einwirkung, keinen narkotischen Erfolg; ebenso zeigte sich, als man eine Lösung von 1 g. Atropinsulfat in 100 g. Glycerin auf die Schläfe einwirken liess, nach 6 Stunden sogar keine Pupillenerweiterung.

Als besonders kräftiges schmarotzertödtendes Mittel empfiehlt Vigier eine Lösung von 5 g. Quecksilberchlorid in 100 g. Glycerin, die auf die Haut nicht reizend einwirkt und kein Quecksilber im Harn auffinden lässt. Sie scheint vor der Quecksilbersalbe den Vorzug zu verdienen, da letztere stark fleckt und viel Quecksilber absorbiren lässt.

Vigier empfiehlt daher, wenn man die Absorption eines Arzneimittels durch die Haut zu erlangen sucht, immer Fett als Auflösungs- oder Bindemittel zu nehmen, dagegen wenn man diese Absorption vermeiden will, die Verwendung von Glycerin. *(L'Union pharmaceutique. Tome 24. No. 3. pag. 97.)* *C. Kr.*

Verfälschung von Leinöl mit anderen Oelen. — N. Gille berichtet im Journ. de pharmacologie über die Untersuchung eines Oeles durch Prof. Freire in Rio de Janeiro. Dieses Oel bildete das Streitobject zwischen der Zollbehörde und einem Kaufmann und bestand seiner Hauptmenge nach aus Leinöl, das Harzöl, etwa 2 % Harz, ein schwefelhaltiges Oel und ein solches von animalischem Ursprung enthielt. Das Oel erschien gelbröthlich bei durchscheinendem — und blau bei reflectirtem Lichte. Durch Destillation wurde das Harzöl erhalten, wobei der zurückbleibende Retorteninhalt den Dichroismus verlor. Das Harz wurde constatirt, indem man einige Minuten mit Alkohol von 9° im Ueberschuss zum Sieden erhitzte, abgoss, mit neutralem Bleiacetat behandelte und so den weissen käsigen Niederschlag erhielt, der das Vorhandensein des Harzes anzeigte; es wurde dann durch Verdunsten des Alkohols gewonnen. Das schwefelhaltige Oel wurde erkannt, indem man das Oel in der Siedhitze mit einer alkoholischen Natronlösung behandelte, durch ein angefeuchtetes Filter abfiltrirte und dann der wässerigen Flüssigkeit Silbernitrat zufügte, was reichlichen schwarzen Niederschlag hervorbrachte. Nach Durchleiten von Dämpfen von salpetriger Säure gaben die in dem Gemenge enthaltenen, nicht trocknenden, fest werdenden Oele, der Ruhe überlassen, eine halbfeste rothbraun gefärbte Masse. Das Oel animalischen Ursprungs (von Fischen) wurde in dem Gemenge entdeckt, indem man 50 Minuten lang Chlor durchleitete; eine anfangs rothbraune Färbung, die in violett und dann in dunkelblau, fast schwarz überging, liess in dieser Hinsicht keinen Zweifel. *(Bulletin commercial de l'Union pharmaceutique. 11e Année. No. 1. pag. 41.)* *C. Kr.*

Thonerdebestimmung in Gegenwart von Eisen. — E. Donath theilt im Moniteur Quesneville hierzu folgendes Verfahren mit, das auf der Eigenschaft der Eisensalze beruht, sich leicht in Cyanüre und lösliche Doppelcyanüre umwandeln zu lassen; Aluminium dagegen liefert keine analogen Zusammensetzungen.

Die Lösung, welche die Eisenoxyd- und Thonerdesalze enthält, wird mit Ammoniak versetzt, um den grössten Theil von Säure zu neutralisiren, alsdann fügt man eine concentrirte Lösung von Natriumhyposulfit zu, um das Eisenoxyd zu reduciren. Man giesst hierauf nach und nach diese Lösung in eine siedende ammoniakalische Cyankaliumlösung, deren Volum mindestens das doppelte von jenem der ersteren ist; für 0,1 bis 0,3 g. Eisenoxyd muss man 15 bis 20 g. Cyankalium anwenden. Die klare, grünlich gefärbte Flüssigkeit wird rasch abgekühlt und mit Essigsäure angesäuert. Die Thonerde kann dann mit Natriumcarbonat gefällt werden; man lässt absetzen und wäscht den Niederschlag mit siedendem Wasser aus. Wurde die Arbeit gut durchgeführt, so ist die erhaltene Thonerde jedenfalls vollkommen eisenfrei. *(Répert. de Pharm. Tome 11. No. 3. p. 110.)* *C. Kr.*

Physiologische Wirkung des Kaffees. — Guimaraes beschreibt die physiologischen Wirkungen, welche er bei Hunden beobachtete, denen er mehr oder minder starke Dosen Kaffee gab. Die Ausscheidungen erfolgten immer viel schneller. Nur bei kleineren Dosen begann die Assimilation nach einigen Tagen wieder; die Ernährung war viel lebhafter und zugleich fand eine Vermehrung des Blutdruckes statt mit Beschleunigung der Herz- und Respirationsthätigkeit; schliesslich nahm die Temperatur und die Reizbarkeit der Nervencentren ein wenig zu. Es waren viel stärkere Dosen nöthig, um die entgegengesetzten Erscheinungen herbeizuführen. Der Kaffee ist daher durch seine assimilirbaren Stoffe direct nützlich und indirect durch die von ihm bewirkte Steigerung der Consumtion stickstoffhaltiger Nahrung. Er ist auch den Reizmitteln, wie Alkohol, überlegen, weil er, sogar in starken Dosen das Gleichgewicht zwischen Assimilation und Ausscheidung vollkommen unverändert bestehen lässt, während er Verbrauch und Erneuerung der Gewebe gestattet.

Wenn auch noch manches dunkel bleibt, so weiss man doch jetzt schon, warum der Kaffee all denen nützlich ist, die anhaltend thätig sind; er wirkt zugleich reizend und stärkend und vermehrt die Arbeitskraft, da er einen viel grösseren Aufwand und Consum von stickstoffhaltigen Stoffen erlaubt. *(Répertoire de Pharmacie. Tome 11. No. 3. pag. 125. Comptes rendus 95, 1373.)* *C. Kr.*

Giftige Stoffe in den essbaren Schwämmen. — Dupetit stellte mit verschiedenen, als nicht giftig bekannten Schwämmen, besonders mit Boletus edulis, Amanita cäsarea und Agaricus campestris Versuche an. Den frischen Saft dieser verschiedenen Schwämme kann man, sogar in sehr starker Dosis, in die Verdauungswege von Meerschweinchen einführen, ohne dass es den Thieren schadet, dagegen wirkt dieser Saft stets giftig, wenn man ihn als subcutane Injectionen anwendet. Cultivirter Agaricus zeigte sich bedeutend weniger wirksam.

Der Tod wird hierbei nicht durch Microbe verursacht, die sehr leicht in diese, bald nach ihrer Extraction, sehr stark veränderliche Säfte eindringen, sondern durch einen giftigen Stoff, der in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, sowie Aethyl- und Methylalkohol unlöslich ist. Er kann durch Zusatz von Alkohol, Tannin oder Bleiessig fast vollständig aus dem Safte ausgefällt werden. Seine chemischen Eigenschaften haben eine gewisse Aehnlichkeit mit denen der löslichen Fermente und nicht mit jenen der bekannten Alkaloïde. Es ist bemerkenswerth, dass eine Temperatur von 100^0 die Schädlichkeit des Saftes vollständig vernichtet. Somit ist der Genuss von essbaren Schwämmen in gekochtem Zustande ganz gefahrlos. *(Répertoire de Pharmacie. Tome 11. pag. 125. Comptes rendus 95, 1367.)*
C. Kr.

Blauer, trübgewordener, umgeschlagener Wein. — Wie P. Carles mittheilt, kommt diese Krankheit des Weines seit neuerer Zeit viel häufiger als früher in der Gironde vor. Seitdem die dortige Weinproduction abgenommen hatte, bezog man zum Verschneiden viel geringere Weinsorten aus dem Süden. Die Krankheit kommt in Folge dessen nun öfter vor, da sie besonders die wenig alkoholhaltigen, an Weinsäure und Tannin armen Weine ergreift. Der kranke Wein erscheint in ein Glas gegossen trüb und entwickelt feine Gasbläschen in geringer Menge. Bewegt man das Glas, so bemerkt man beim Durchsehen im Innern der Flüssigkeit seidenartige Wellen, die sich um so deutlicher zeigen, je länger die Krankheit schon dauert.

Der Wein hat sein Bouquet verloren und je nach dem Grade der Krankheit einen faden Geschmack oder einen unangenehmen Geruch und schlechten Geschmack. Seine Farbe wird violett und an der Luft immer dunkler, zuletzt dunkelblau. Das Filter passirt er mit derselben Farbe und ebenso trüb, verstopft aber bald die Poren. Unter dem Mikroskop erscheint der Wein bei genügender Vergrösserung mit zahlreichen äusserst feinen, biegsamen, vollkommen deutlichen Fasern erfüllt. Diese sind das Schmarotzerferment der Krankheit, dass die Wellen in der Flüssigkeit bildet und die Poren des Filters verstopft. Das Ferment hat die Stelle der Weinhefe eingenommen und alle Bitartrate und später auch die neutralen Tartrate selbst zerstört. Der Alkoholgehalt hat sich wenig geändert; das Trockenextract ist vermindert, doch nicht in hohem Grade (etwa 2 g. per Liter); das Gummi hat abgenommen und sämmtlicher Zucker ist verschwunden. Das Glycerin hat sich bedeutend vermindert (um 50 bis 80 %). Alle freie Weinsäure ist verschwunden und die als Weinstein vorhandene in Zersetzung begriffen. Das Tannin verwandelt sich langsam in Ulminsäureproducte. Der Kaligehalt steigt von 0,80 g. bis zu 1,30 g. per Liter. Da das Kali sich nach und nach in neutrale, dann in alkalische Salze und selbst in Kaliumcarbonat umwandelt, so erklärt dies den allmählichen Uebergang der Weinfarbe in blau.

Ist der Wein noch nicht zu lange angegriffen, so kann er wiederhergestellt werden, wenn man Weinsäure zusetzt, schönt und in geschwefelte Fässer abzieht. Da der Tanningehalt sich erniedrigte, so ist es noch besser, den Wein mit solchem zu verschneiden, der an Weinstein und freier Weinsäure reich ist, zu schönen und öfters abzuziehen. Ist die Krankheit jedoch zu weit vorgeschritten, so hat der Wein seine chemische Zusammensetzung dermassen geändert, dass nicht zu helfen ist. Wollte man seinen Alkohol abdestilliren, so hätte derselbe einen sehr schlechten Geschmack; eine Umwandlung des Weines in Essig würde, wenn sie gelingt, nur ein sehr geringes Product liefern. *(Répertoire de Pharmacie. Tome 11. No. 2. pag. 59. Soc. Ph. de Bordeaux.)* *C. Kr.*

Directe Bestimmung von schwefliger Säure und Untersalpetersäure in einem Gasgemenge. — Quillart theilt ein Verfahren hierzu mit, das darauf beruht, dass Bleihyperoxyd schweflige Säure, ebenso wie Untersalpetersäure absorbirt, wobei diese Säuren sich höher oxydiren. Bei schwefliger Säure bildet sich $PbO^2 + SO^2 = PbSO^4$: neutrales Bleisulfat und bei Untersalpetersäure $PbO^2 + N^2O^4 = Pb(NO^3)^2$: neutrales Bleinitrat. Stickoxyd und salpetrige Säure verbinden sich gleichfalls unter gleichen Bedingungen, ohne irgend einen Verlust mit PbO^2, geben jedoch etwas verschiedene Verbindungen. Zur Ausführung des Verfahrens nimmt man 3 Glasröhren, von denen jede 12 cm. lang und ebenso weit wie ein Reagenzcylinder ist. Man verbindet die Röhren unter einander durch kleinere Röhrchen und Kautschukstopfen. Die Röhren werden mit geglühtem Asbest und einem bekannten Gewichte von Bleihyperoxyd gefüllt. Der Asbest dient hierbei nur zur Oberflächenvergrösserung.

Man wiegt die so gefüllten trocknen Röhren und lässt dann mit Hülfe eines Aspirators, der zugleich dazu dient, das Volum des Gases zu messen, das trockne Gemenge, von schwefliger Säure und Untersalpetersäure langsam durchstreichen. Die Gase werden vollständig absorbirt und genügt es sodann, die 3 Röhren ein zweitesmal zu wiegen, um durch die Gewichtsvermehrung das Gesammtgewicht der beiden absorbirten Gase, die zu der Analyse verwandt wurden, zu erhalten. Zur Ermittlung der einzelnen Gasmengen empfiehlt Verf., den Inhalt der 3 Röhren mit Wasser und ein wenig reinem Baryumcarbonat zu kochen.

Letzteres zerlegt alles neutrale und basische Bleinitrat und bildet Baryumnitrat, das man durch Waschen und Filtriren ganz entfernt. Im Filtrate bestimmt man sodann den Baryt als Sulfat oder Carbonat auf gewöhnliche Weise und leitet aus dem Gewichte des Baryts jenes der N^2O^4 ab; dieses letztere Gewicht, von der Vermehrung des Gewichtes der Röhren abgezogen, giebt das Gewicht der SO^2.

Dies leicht und rasch, genaue Resultate liefernde Verfahren, dürfte sich besonders zur Analyse der bei der Schwefelsäuregewinnung aus den Bleikammern austretenden Gasgemenge empfehlen, doch müssen diese, um sie von etwa mitgerissener Schwefelsäure zu befreien, erst einen mit Coakstücken gefüllten Cylinder passiren, den man vor den 3 Röhren des Apparates einschaltet. *(Répertoire de Pharmacie. Tome 11. No. 1. pag. 7.)* *C. Kr.*

Verschiedene Verfahren, den Jodoformgeruch zu verdecken, werden von Fourmont mitgetheilt:

1) Carbolsäure, krystallisirte . 1 g.
Jodoform . . . . 10 -

werden gut verrieben und gemengt.

In dieser Mischung ersetzt der Carbolsäuregeruch vollständig den des Jodoforms und scheint ausserdem das Jodoform von der Carbolsäure nicht verändert zu werden.

2)	Jodoform	100 g.
	Pfefferminzöl	5 -
	Neroliöl	1 -
	Citronenöl	2 -
	Benzoëtinctur	2 -
	Essigsäure	1 -

Das fein verriebene Jodoform wird gut mit den Oelen, der Tinctur und der Essigsäure gemischt, darauf das Gemenge in ein luftdicht verschlossenes Glas gebracht, das man während 2 Tagen auf einer Temperatur von 50 bis 60° erhält. Die Mischung erlangt einen sehr angenehmen, dem kölnischen Wasser ähnlichen Geruch.

2)	Kampher	5 g.
	Holzkohlenpulver	10 -
	Jodoform	15 -

werden gut verrieben und gemischt.

4)	Kampher	5 g.
	Pfefferminzöl	2 -
	Jodoform	15 -

gut verrieben und gemengt.

Diese verschiedenen Mischungen verwendet Gillette in Bicêtre täglich in seinem Dienste. *(Répertoire de Pharmacie. Tome 11. No. 1. pag. 3.)* *C. Kr.*

Strychninvergiftung behandelt mit Chloral. — Dr. Faucon gelangt am Schlusse einer grösseren Abhandlung über Strychninvergiftungen und speciell über einen Fall, in dem er mit Erfolg innerlich und in subcutanen Injectionen Chloral anwandte, zu folgenden Schlüssen:

Da Kaffee die Symptome der Strychninvergiftung aufhält, sollte er sogleich, nachdem das Gift genommen wurde, fortgesetzt gegeben werden. Obgleich die mit Tannin und Jod erhaltenen Niederschläge eine gewisse Tendenz zeigen, sich wieder zu lösen, so muss man doch auf die Anwendung dieser beiden Gegengifte zurückkommen, denn wenn man auch durch sie die Vergiftung nicht definitiv aufhalten kann, so kann man doch so eine kostbare Zeit gewinnen. Die Brechmittel und besonders Ipecacuanha und Brechweinstein müssen sowohl vor als auch sogleich nach der Anwendung von Kaffee, Tannin und Jod gegeben werden.

Leider sind diese Mittel, wie dies schon oft constatirt wurde und sich auch bei der vom Verf. behandelten Vergiftung zeigte, öfters unwirksam. Wenn trotz der Anwendung dieser Mittel die üblen Zufälle auftreten, so hat man im Chloral ein sehr kräftiges

Gegenmittel gegen das Strychnin. Die subcutanen Injectionen zu $^1/_3$ können ohne Nachtheil angewandt werden, zugleich mit dem Eingeben durch den Mund. Sie wirken vorzüglich, solange die Gewebe straff sind. Der vom Verf. behandelte Fall zeigte überdies, dass man sie immer anwenden kann, bevor man sich zu dem äussersten Hülfsmittel der Einspritzung in die Venen entschliessen muss. Die Menge des Chlorals muss im Verhältniss zu der Intensität der Zufälle stehen. Bei schweren Vergiftungen wird es zuweilen nöthig, dieses Arzneimittel in starken Dosen längere Zeit hindurch zu geben. Obgleich das Chloral die Anfälle in verschiedener Weise modificiren kann, bleibt doch die Einwirkung des Strychnins leicht erkennbar, wenn es in starker Dosis absorbirt worden war. Tritt der Tod nicht sehr schnell ein, so meint Verf., man solle sich weder durch die grosse Menge des eingenommenen Giftes, noch durch die lange Dauer der Zufälle entmuthigen lassen. *(Journal des Sciences médicales de Lille. Tome 5. No. 2—4. pag. 87 u. 136.)*

C. Kr.

Bildung und Reduction von Metallsalzen durch dasselbe Metall. — Gladston und Tribe zeigten neuerdings in einer Sitzung der Société de Physique de Londres einen interessanten Versuch über die Ersetzung von Metallen in Metallsalzen. Eine Silberplatte wurde in geschmolzenes Chlorsilber eingetaucht. In kurzer Zeit bedeckte sie sich mit Krystallen von metallischem Silber, die offenbar aus dem Silbersalz abgeschieden waren.

Anfangs wollte man diese Erscheinung einer Verunreinigung des Silbers zuschreiben. Da jedoch nach der Bildung der Krystalle das Gewicht der Silberplatte sich gar nicht geändert hatte, so musste man annehmen, dass während ein Theil vom Silber des Chlorsilbers sich auf die Platte als Krystalle absetzt, diese zum Ersatz an das Salz eine gleiche Menge ihres Metalles abgiebt. Eine gleiche Erscheinung wurde beobachtet, wenn man an Stelle von Chlorsilber geschmolzenes Jodsilber anwandte. In gleicher Weise setzten sich Metallkrystalle ab, wenn man mit Kupfer, Eisen und Zink und ihren entsprechenden geschmolzenen Chlorüren operirte. Spätere Versuche zeigten, dass diese Bildung und die Reduction der Chlormetalle durch einen elektrischen Strom entsteht, der sich in Folge der ungleichen Erwärmung des in Contact mit dem geschmolzenen Salze befindlichen Metalles bildet. Der Strom wurde durch einen Galvanometer nachgewiesen und man beobachtete, dass das Metall sich von dem erhitzteren Theile nach den Punkten weg begab, die weniger erhitzt sind, und sich dort als Krystalle absetzte. Taucht man zwei Silberstäbe, die an ihren entgegengesetzten Enden durch einen Metalldraht verbunden sind, in einen Tiegel, der geschmolzenes Chlorsilber enthält, und erhitzt dann eine Seite dieses Tiegels mehr als die andere, so setzen sich die Silberkrystalle an

dem kälteren Stabe an, während der andere eine glatte Oberfläche behält. *(Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome 7. p. 255. Journ. de Pharm. d'Alsace-Lorraine.)* *C. Kr.*

Die Bestimmung der Phosphorsäure in Ackererde führt P. de Gasparin in folgender Weise aus: 20 g. der Erde werden fein verrieben und gesiebt in einer Porcellanschale mit fünffach verdünnter Salzsäure so lange behandelt, als noch Aufbrausen erfolgt. Man fügt nun 80 C.C. Königswasser zu, das 3 Theile Salzsäure auf 1 Theil Salpetersäure enthält, und erwärmt auf dem Dampfbade, bis die Flüssigkeit Syrupconsistenz angenommen hat. Hierauf wird mit kaltem destillirtem Wasser verdünnt, filtrirt und auf dem Filter mit siedendem Wasser gewaschen. Die filtrirte Flüssigkeit versetzt man mit Ammoniak im Ueberschuss. Der Niederschlag, der sich bildet, wird gesammelt, getrocknet, pulverisirt und in einem Platintiegel zur Rothgluth erhitzt. (Es ist jedoch vortheilhaft, ihn erst, nachdem man ihn geglüht hat, zu pulverisiren.) Man behandelt ihn dann mit sehr verdünnter Salpetersäure (1 : 40) und filtrirt nach einer Digestion in der Kälte. Die filtrirte Flüssigkeit, von Kalk, Eisen und Kieselsäure durch diese Operationen befreit, enthält sämmtliche Phosphorsäure. Man bringt diese Flüssigkeit auf dem Dampfbade in das zur Fällung mit Molybdänsäure passende Volumen: der Niederschlag von Ammoniumphosphomolybdat kann, da er nicht durch eine Flüssigkeit, die Eisen-, Alaun- und Kalksalze enthält, verunreinigt und von Kieselsäure vollständig befreit ist, nach einer einzigen Waschung durch Ammoniak aufgenommen werden, um aus ihm die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia zu fällen. *(Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome VII. pag. 254. Ac. des sc., 96, 314, 83.)* *C. Kr.*

Einfluss von Arzneimitteln auf den Magensaft. — Dr. Anrep fand durch eine Reihe von Versuchen, die er mit Hunden anstellte, dass Atropin, in geringer Menge (0,001) subcutan injicirt, die Magensaftabsonderung vermindert. In stärkerer Dosis hemmt es während 1 bis 2 Stunden die Absonderung vollständig; diese Unterbrechung hält selbst dann noch an, wenn man einen mechanischen Reiz auf die Schleimhaut ausübt. Morphium bis zu 0,05 erzeugt gleichfalls eine Verminderung der Absonderung, jedoch weniger stark wie Atropin. Pilocarpin in subcutaner Injection vermehrt die Abscheidung schon bei einer Dosis von 0,004; diese Vermehrung kann bei viel stärkeren Dosen die dreifache Menge einer normalen Absonderung erreichen. Die übermässige Absonderung dauert etwa eine Stunde, vermindert sich dann nach und nach und erfolgt erst nach 2 bis 3 Stunden in normaler Menge. Nicotin vermehrt ebenfalls die Magensaftabsonderung, jedoch weniger energisch wie das Pilocarpin. Bei Dosen von $^1/_{20}$ bis $^1/_5$ Tropfen beträgt die

Vermehrung nur 70 %. Chinin in Dosen von 0,01 bis 0,50 hat keine Einwirkung auf die Magenschleimhaut; Dosen von 1 g. und darüber beschleunigen die Abscheidung unbedeutend. Aconitin und Digitalin sind wirkungslos. Bromkalium als Klystier in Gaben von 0,5 ist ohne Einwirkung. Bei stärkerer Dose von 0,7 bis 1,2 zeigt sich eine geringe Verminderung der Absonderung. Chlornatrium und Chlorkalium in Klystieren sind ohne Einwirkung. Direct auf die Schleimhaut gebracht bewirken diese Salze eine Vermehrung der Absonderung, aber nur für kurze Zeit.

Verf. schliesst aus diesen Resultaten, dass man vermeiden sollte während der Verdauung Arzneimittel einzunehmen, welche die Absonderung von Magensaft vermindern. Die Frage, warum sie dies thun, ist noch offen. *(Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome 7. pag. 235. Journal de méd. et de pharm. de l'Algérie.)*

C. Kr.

Physiologische Wirkung von Picolin. — Oechsner de Coningk und Pinet sagen am Schlusse einer grösseren, im Journal de la Société de biologie veröffentlichten Abhandlung, reines Picolin sei ein sehr ätzender Körper, der bei subcutanen Injectionen immer einen örtlichen Reiz veranlasse. So starben zwei Meerschweinchen an einer ausgebreiteten Entzündungsgeschwulst, die durch dieses Mittel verursacht worden war. Nach Verlauf von 10 bis 20 Minuten wird ein Frosch durch subcutane Injection von 2 Tropfen Picolin vollständig gelähmt. Athmung und Herzschlag sind merklich verlangsamt. Zwickt man eine der Extremitäten des Thieres, so reagirt es, jedoch viel schwächer wie in normalem Zustande. Picolindämpfen ausgesetzt fiel ein Frosch sofort in tiefe Betäubung. Das Picolin hebt die Reizbarkeit der Nervencentren auf; mit weniger Intensität wirkt es auf den Theil des Nervensystems, der ohne Thätigkeit des Willens in Bewegung gesetzt wird. Bei einem 25 bis 30 g. schweren Frosche veranlasst eine Dose von 75 Millig. vollständige Lähmung; die Rückkehr zu normalem Zustande erfolgt jedoch immer nach einer Zeitdauer von 24 — 30 Stunden. 15 Centig. tödten einen gleichschweren Frosch. Bei Meerschweinchen bringen subcutane Injectionen dieselben allgemeinen Erscheinungen wie bei Fröschen hervor. Einspritzungen in die Venen veranlassten beim Hunde reichlichen Speichelfluss. Directe Versuche zeigten, dass diese Erscheinung von einer Einwirkung auf das Centralnervensystem und nicht von einer speciellen Einwirkung auf die Drüse herrührt. Picolin kann demnach nicht zu den Speichel abführenden Mitteln gezählt werden.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dass Picolin stark giftige Eigenschaften besitzt, entgegengesetzt dem Ausspruch von Dr. Mackendrick, der Picolin und seinen Salzen eine nicht sehr energische Wirkung zuschreibt.

Das Picolin, welches die Verfasser zu ihren Versuchen benutzten war aus Steinkohlentheer gewonnen. *(Bulletin de la Société chimique de Paris. Tome 39. No. 3. pag. 113.)* *C. Kr.*

Um Pockennarben vorzubeugen empfiehlt Schwimmer im Journ. de méd. die örtliche Anwendung von Carbolsäure und Thymol auf den Hautstellen, die am meisten dem Anblick ausgesetzt sind. Die von ihm gebrauchten Vorschriften sind:

1)	Carbolsäure	4 bis 5 g.
	Olivenöl	40 -
	Geschlämmte Kreide pulv.	60 -

Als weiche Paste:

2)	Carbolöl	5 -
	Olivenöl	
	Reinstes Stärkmehl ana .	40 -
3)	Thymol	5 -
	Leinöl	40 -
	Geschlämmte Kreide pulv.	60 -

Diese örtliche Behandlung, bei mehr als 600 Blatternkranken erprobt, gab dem Verf. überraschende Resultate. Sie beugte jeder inneren Eiterung in den Theilen der Haut vor, die mit dem schützenden Ueberzuge bedeckt waren und beschleunigte die Entwicklung der Pusteln derart, dass im Gesichte die Vertrocknung einen Vorsprung von 4, 5 ja selbst von 8 Tagen vor der auf den übrigen Körpertheilen voraus hatte und der Hautausschlag liess niemals seine so sehr gefürchteten Narben zurück. *(Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome 7. pag. 228.)* *C. Kr.*

Die chemische Zusammensetzung der Banane in verschiedenen Graden der Reife untersuchte L. Ricciardi und fand, dass diese Frucht des Pisang (Musa sapientum, Lin.) wenn sie noch grün ist, eine ziemlich grosse Menge Stärke, etwa $^1/_8$ ihres Gewichtes enthält, die jedoch in der reifen Frucht verschwindet; der in den Früchten, die auf der Pflanze gereift sind, gebildete Zucker ist fast nur Rohrzucker; dagegen besteht der Zucker in Früchten, die vor der Reife gebrochen wurden und an der Luft gereift sind, zu $^4/_5$ aus invertirtem Zucker und nur $^1/_5$ ist Rohrzucker; die Gerbstoffe und organischen Säuren der grünen Früchte verschwinden bei der Reife.

Verf. liess 2 Früchte an der Pflanze hängen, bis ihre Schale beinahe schwarz geworden war, dann entfernte er die Schale, zerquetschte das Fruchtfleisch in Wasser und behandelte in dem Apparate von Sallaron, der gewöhnlich zur Bestimmung von Alkohol im Weine dient, konnte jedoch keinen Alkohol darin auffinden.

Verf. schliesst daraus, dass die von der Banane im dritten Stadium ihrer Reife erzeugte Kohlensäure nicht von einer geistigen

Gährung herrührt, man kann sie jedoch auch nicht der Zersetzung der Gerbstoffe zuschreiben, da diese fast ganz in den reifen Früchten verschwunden sind. Die Erscheinungen bei dem Uebergange der grünen Frucht zur Reife sind sehr verwickelt, es bedarf noch histologischer Studien über die verschiedene Beschaffenheit der Frucht, um zu erfahren, ob die Kohlensäureentwickelung etwa von Veränderungen herrührt, die sich in den Geweben in ihrer dritten Periode erzeugen. *(Annales de Chimie et de Physique. Série 5. Tome 28. pag. 286.)* *C. Kr.*

Alumen ustum gegen Fieber erwähnt als billiges, leicht zu beschaffendes und wirksames antiperiodisches Mittel Bamboo Brojendra Nath Banerjee. Namentlich wirksam ist es bei Fiebern, die mit der Regelmässigkeit einer Uhr wiederkehren; bei unregelmässigem Intermittens versagt es gewöhnlich. Meistens genügen 2 Dosen zur Heilung zu je 48,72 Centig. Die erste wird 3 und die zweite 1 Stunde vor dem erwarteten Fieberanfalle gegeben. *(Indian Med. Gazette. — American Journal of Pharmacy. Vol. LIV. 4. Ser. Vol. XII. p. 629.)* *R.*

Salicylsaures Natron gegen Halsweh fand Dr. Hormazdji in Cheltenham in acuten Fällen von Tonsillitis ein Specificum, in chronischen Fällen fast ohne Wirkung. Er empfiehlt stündlich etwa 0,913 g., bis die dringendsten Symptome gehoben sind, dann nur die halbe Dosis. Zu gleicher Zeit lässt er gurgeln mit einer Lösung von 0,609 g. salicylsaurem Natron in 30 g. Glycerin und 90 g. Wasser. Namentlich wirksam war das Mittel in acuten und sehr schweren Fällen von Scharlach- und Erysipelas-Angina. *(Med. and Surg. Rep. — American Journal of Pharmacy. Vol. LIV. 4. Ser. Vol. XII. pag. 630.)* *R.*

Astragalus mollissimus gehört im Westen Amerikas zu den dem Vieh schädlichsten Pflanzen. Dr. Ott in Easton (Pennsilvanien) summirt ihre Wirkungen also: Sie vermindert die Irritabilität der motorischen Nerven, afficirt schwer die sensoriellen Ganglien des Central-Nervensystems, so dass sie fast unempfindlich werden; sie hat eine Tetanus ähnliche Wirkung auf das Rückenmark; tödtet gewöhnlich durch Herzlähmung; vermehrt die Calloar-Secretionen; wirkt auf das Gehirn betäubend; reducirt Stärke und Häufigkeit des Herzschlages; vermehrt anfangs die Arterientension und vermindert sie schliesslich; erweitert stark die Pupillen. *(Chicago Medical Review. — American Journal of Pharmacy. Vol. LIV. 4. Ser. Vol. XII. pag. 630.)* *R.*

Die Blätter von Tarchonanthus camphoratus (Compositae) gaben an heissen Alkohol eine krystallinische Substanz ab,

die nach Waschen mit kaltem Alkohol und Umkrystallisiren Silberglanz hatte, bei 82° C. schmolz, bei wenig geringerer Temperatur erstarrte und dann bei 72° C. schmolz. Sie ist geschmacklos, unlöslich in Wasser, leicht in heissem, wenig löslich in kaltem Alkohol, widersteht der Einwirkung von Säuren und Alkalien und brennt unter Entwickelung eines Wachsgeruchs. Wahrscheinlich ist es ein Homolog des Myricyl-Alkohols und enthält 50 oder mehr Atome Kohlenstoff. Canzoneri und Spica benennen sie Tarconyl-Alkohol. Ebenso nimmt Alkohol aus den Blättern ein schweres, dunkelgefärbtes Oel auf, dass einen stechenden Geschmack besitzt und zum grössten Theile aus dem Aether einer aromatischen Säure besteht. Die Pflanze ist im südlichen Africa einheimisch. *(Gazzetta. — American Journal of Pharmacy. Vol. LIV. 4. Ser. Vol. XII. pag. 625.)* *R.*

Die vollständige Erschöpfung der Nux vomica ist weder durch Wasser, noch durch angesäuerte alkoholische Menstrua zu erlangen Rother versuchte durch mehrere Mittel, wie verdünnte Schwefelsäure, Borax, Borsäure, citronensaures Kali, die hauptsächlich hinderliche Gummisubstanz zu beseitigen und erhielt endlich mit Chlornatrium das beste Resultat. Die Salzlösung hat eine auffallend lösende Wirkung auf die Bestandtheile der Nux vomica, deren hornige Hülle schnell erweicht, durchdrungen und extrahirt wird, ohne schleimig zu werden oder sich auszudehnen. Das schwach alkoholisch-salinische Menstruum percolirt so leicht, dass man das Pulver sehr fest im Apparat eindrücken und den Abfluss ab und zu unterbrechen muss. Wahrscheinlich vollzieht sich die völlige Erschöpfung durch eine doppelte Zersetzung zwischen den igasursauren Salzen und dem Chlornatrium in Gegenwart schwachen Alkohols, resultirend in Strychnin-, Brucin-Chlorid und igasursaurem Natron, die alle in verdünntem Alkohol sehr leicht löslich sind. Wird diese Lösung mit Wasser verdünnt, so tritt eine Rückzersetzung ein: die Alkaloïd-Igasurate werden gefällt, das Chlornatrium bleibt in Lösung.

Eine absolut die Droge repräsentirende Nux vomica-Tinctur erhält man nach folgender Arbeitsformel:

Fein gepulverte Nux vomica .	2,3385 Hektog.
Chlornatrium	21,924 g.
Alkohol	
Wasser . . . . āā	3/4 Liter.

Das Salz wird im Wasser gelöst, der Alkohol zugesetzt und gemischt. Auf 60 g. Pulver in einer weiten Schale werden 60 g. Menstruum gegossen, mit einem Pistill gemischt, allmählich der Pulverrest innig dazu gemengt, die Masse sehr fest in einen cylindrischen Glaspercolator gepackt und nach und nach das Menstruum so lange zugesetzt, bis in 6 bis 8 Stunden die Flüssigkeit bis zum

Boden durchgedrungen ist. Nach 12 Stunden wird mehr nachgegossen, und der Abfluss so regulirt, dass nach 24 Stunden 1 Liter Percolat erhalten ist. Um jede Spur von Trübheit zu vermeiden, die beim ersten Abfluss eintreten kann, falls das Menstruum Anfangs zu schnell zugesetzt wurde, kann man 5,480 g. Chlornatrium mit dem Pulver vor dem Eindrücken in den Apparat mischen und den Salzrest wie oben lösen. Die fertige Tinctur enthält in je 15 Tropfen 15,225 Millig. Chlornatrium. *(American Journal of Pharmacy. Vol. LV. 4. Ser. Vol. XIII. pag. 1—3.)* *R.*

Die Blüthen von Delphinium Ajacis, in essigsaurem und wässerigen Aufguss, wirken als Mittel gegen Insecten. Wegen ihrer Billigkeit und Geruchlosigkeit sind sie andern derartigen Mitteln vorzuziehen. Ferner wirken sie nach Angabe Benvenuti's anästhetisch, als Excitans, Rubefaciens, adstringirend und antizymotisch. Dieses Mittel scheint in mancher Beziehung Aehnlichkeit mit Carbolsäure und Jodoform zu haben. *(Giorn. Ital. delle mal. Ven. e della Pelle. — American Journal of Pharmacy. Vol. LV. 4. Ser. Vol. XIII. pag. 51.)* *R.*

Ueber unterphosphorsaures Silber berichtet Jul. Philipp. Phosphor, mit mässig verdünnter Salpetersäure bei Gegenwart von Silbernitrat erwärmt, wird mit grosser Heftigkeit oxydirt. Neben Phosphorsäure und etwas phosphoriger Säure wird viel Unterphosphorsäure gebildet und beim Erkalten krystallisirt — vorausgesetzt, dass nicht zu viel HNO^3 vorhanden ist — unterphosphorsaures Silber heraus.

Soll eine grosse Ausbeute an Ag^2PO^3 erzielt werden, so muss die Operation nicht zu lange fortgesetzt werden, da das unterphosphorsaure Silber durch Erwärmen mit HNO^3 Zersetzung erleidet, und es muss Phosphor im bedeutenden Ueberschusse sein, weil, so lange P vorhanden, die Salpetersäure nur auf diesen und nicht auf das Silbersalz wirkt. Ag^2PO^3 lässt sich aus einer mit HNO^3 angesäuerten $AgNO^3$-Lösung umkrystallisiren, welche Eigenschaft benutzt wurde, um das ursprüngliche, mit phosphorigsaurem Silber resp. dessen Zersetzungsproducten vermischte Präparat zu reinigen. In der Hitze zersetzt sich das unterphosphorsaure Silber glatt in metallisches Silber und Silbermetaphosphat:

$$Ag^2PO^3 = Ag + AgPO^3.$$

(Ber. d. d. chem. Ges. 16, 749.) *C. J.*

C. Bücherschau.

A manual of chemical analysis as applied to the examination of medical chemicals, by Frederick Hoffmann and Frederick B. Power. Third Edition. Philadelphia: Henry C. Lea's Son & Co. 1883.

Die Entwickelung der Pharmacie auch nach ihrer wissenschaftlichen Seite hin geht in der nordamerikanischen Union, sollen wir sagen ungeachtet oder in Folge der ihr dort gelassenen unbedingten Freiheit der Bewegung, mit Riesenschritten vorwärts und dürfen wir als einen neuen Beweis dafür die nunmehr erschienene dritte Auflage des vorliegenden Werkes begrüssen, welches dazu bestimmt ist, Apothekern, Aerzten, Droguisten, Fabrikchemikern und Studirenden der betreffenden Fächer bei der Bestimmung von Identität und Qualität, sowie beim Nachweis von Verunreinigungen und Verfälschungen pharmaceutisch wichtiger Chemikalien als Führer zu dienen, und dieser Aufgabe in einer so vorzüglichen Weise gerecht wird, dass sich dieses Buch wohl mit jedem gleichartigen der alten Welt, vorab Deutschlands getrost messen kann. So wie die zweite Auflage im Jahre 1873 dem Erscheinen neuer amerikanischer, englischer und deutscher Parmacopöeausgaben folgte und deren Inhalt mit in Betracht zog, so sehen wir auch jetzt wieder die dritte Auflage im Gefolge einer neuen amerikanischen Pharmacopöerevision und der zweiten Ausgabe der deutschen Pharmacopöe erscheinend, diese beiden Werke auf das Ausgiebigste berücksichtigen. Wie bei uns so ist auch in der Union die Herstellung chemisch-pharmaceutischer Präparate aus dem Laboratorium der Apotheken verschwunden, wo sie wohl nie in dem Grade wie bei uns heimisch gewesen, um ausschliesslich in chemischen Fabriken betrieben zu werden. In gleichem Maasse hat sich denn auch in den Vereinigten Staaten das Bedürfniss nach Erfahrung und Fertigkeit in Prüfung von Chemicalien, nach Anleitungen hierzu und nach Handbüchern über diesen Gegenstand eingestellt. Hier wie dort tritt im Bereiche des chemischen Wissens die Befähigung als Analytiker für den Apotheker und alle, welche mit dem Handel und der Verwendung zu Heilzwecken dienender Chemicalien zu thun haben, in den Vordergrund, und diesem Verhältnisse dient und entspricht das vorliegende Werk in ausgezeichneter Weise.

Der erste Theil des stattlichen, auch äusserlich ganz vorzüglich ausgestatteten und über 600 Seiten umfassenden Gross-Octavbandes ist allgemeiner Belehrung über analytische Arbeiten gewidmet. Er behandelt die analytischen Operationen, Reagentien und deren Lösungen, bringt einen qualitativ-analytischen Gang, Tabellen über das Verhalten der wichtigsten Metalle gegen die Hauptreagentien, eine mit reichlichen und sehr guten Holzschnitten versehene Anleitung zur Maassanalyse, sowie Allgemeines über Reaction und Nachweis der Alkaloïde. Die zweite umfangreichere Abtheilung nimmt sodann die einzelnen Chemicalien und daraus hergestellten pharmaceutischen Präparate in alphabetischer Reihenfolge durch, in jedem Falle neben Angabe der Zusammensetzung und Synonyme eine genaue Beschreibung sämmtlicher zur

Feststellung der Identität dienenden Eigenschaften und Reactionen voranschickend, woran sich eine Aufzählung der für richtige Beschaffenheit besonders massgebenden Criterien und eingehende Erläuterung der Untersuchung auf bestimmte in Frage kommende Verunreinigungen und Verfälschungen anschliesst und, wo am Platze, die Methoden der Werthbestimmung den Schluss des Kapitels bilden. Ueberall, wo es zweckmässig und nützlich erscheint, sind die zur Prüfung benutzten Apparate und selbst manchmal die Manipulationen durch Holzschnitte dem Verständnisse näher gebracht. Man würde irren, wollte man annehmen, dass die Autoren nur die in Pharmacopöen recipirten Prüfungsmethoden zusammengestellt haben. Im Gegentheile, dieselben haben neben reichen eigenen Erfahrungen — Hoffmann ist als Analytiker Beamter des New-Yorker Staatsgesundheitsamtes und Power Professor der analytischen Chemie am College of Pharmacy zu Philadelphia — die gesammte einschlägige Fachliteratur, besonders auch die periodische, auf's Gewissenhafteste durchgegangen und mitbenutzt. Die Prüfungsmethoden sind sämmtlich so genau beschrieben, dass ein weiteres Nachlesen über dieselben entbehrlich ist und es keineswegs als Lücke empfunden wird, dass Quellen- und Autorenangaben weggeblieben sind, welche nur dazu hätten dienen können, den Umfang des Werkes zu vergrössern. In America, wo man sich lieber an die Sache als an die Person hält, wäre wohl auch kein Verständniss für ein derartiges Eingehen auf die Schwäche der Prioritätssucht zu erwarten gewesen. So wie es ist, ersetzt das vorliegende Werk dem Besitzer eine umfangreiche Journalliteratur und enthebt ihn des Nachschlagens und Zusammensuchens der einzelnen Publicationen. Den Schluss desselben bilden neben einer Atomgewichtstabelle Tabellen zur Umrechnung von Maass, Gewicht und Temperatur, und legen wir das Buch aus der Hand, so empfinden wir lebhaftes Vergnügen, in so angenehmer Weise wieder an den Collegen Hoffmann erinnert worden zu sein, welcher vor zwei Jahren nach seiner Theilnahme am internationalen pharmaceutischen Congresse zu London noch einen grossen Theil von Europa bereiste und so auch mit manchem deutschen Apotheker in persönlichen Verkehr trat. Dass derselbe seit Neujahr in New-York die „Pharmaceutische Rundschau“ herausgiebt, ein vorzüglich redigirtes Blatt, welches dem Ansehen der deutschen Pharmacie in den Vereinigten Staaten sehr förderlich wirkt, dürfte wohl allgemein bekannt sein. Sein vorliegendes englisch geschriebenes Handbuch für Arzneimitteluntersuchungen aber möge den Collegen, welche auf Vollständigkeit ihrer Fachbibliothek halten und die englische Sprache genügend beherrschen, warm empfohlen sein.

Heidelberg. Dr. *Vulpius.*

Lehrbuch der Chemie und chemischen Technologie für Real-Gymnasien, Ober-Real- und Gewerbe-Schulen. Zugleich ein Leitfaden bei Vorlesungen und beim Selbststudium von Dr. Otto Hausknecht, Oberlehrer an der Ober-Realschule zu Gleiwitz. Hamburg und Leipzig, Verlag von Leopold Voss. 1883.

Das vorliegende ca. 450 Seiten gr. 8 starke Lehrbuch der Chemie zerfällt in drei Theile: die unorganische Chemie, die organische Chemie und die chemische Technologie. Im ersten Theile erklärt der Verfasser zunächst Begriff und Wesen der Chemie, die Atomlehre, die kinetische Theorie der Gase, die specifische Wärme u. s. w. und geht sodann im zweiten Abschnitte dieses Theiles — der allgemeinen Chemie — dazu über, die chemischen Grundbegriffe und namentlich die Formeln nach der bekannten induktiven Methode A. W. Hofmann's zu entwickeln, wie sie dieser grosse Forscher z. B. in seiner

„Einleitung in die moderne Chemie" anwendet. Hier werden besprochen die Analyse und Synthese des Wassers und der Salzsäure, die Analyse des Amoniaks, die chemischen Symbole und chemischen Gleichungen, die Ersatz- oder Aequivalentgewichte, ferner die Begriffe: Basen, Säuren und Salze u. s. w. u. s. w. Der dritte Abschnitt endlich enthält auf etwa 140 Seiten die specielle unorganische Chemie. Dieselbe ist kurz und bündig gefasst, wie es dem Zwecke des Lehrbuches entspricht, bringt aber trotzdem alles Hauptsächliche und ist durch gute Illustrationen erläutert.

Der zweite Theil ist der organischen Chemie gewidmet, auch hier werden zunächst einige allgemeine Erklärungen über den Begriff: organische Chemie, über die Ausführung der Elementaranalyse, über die Bestimmung des Stickstoffs und der Dampfdichte, sowie über Analysenberechnung, Formeln etc. gegeben. Im speciellen Theile werden behandelt die Cyanverbindungen und Kohlensäurederivate, ferner ziemlich ausführlich die Fettkörper (Grubengasderivate), die wichtigsten Verbindungen der aromatischen Reihe, sowie unter der Bezeichnung: „Weniger bekannte Pflanzen- und Thierstoffe" die Glykoside, äther. Oele und Harze, Farb- und Bitterstoffe, desgleichen die Alkaloïde, Proteïnstoffe und Albuminoïde.

Der dritte Theil des Werkes, die chemische Technologie, bildet eine wesentliche Ergänzung der beiden ersteren Theile. Von den wichtigeren Zweigen der chemischen Industrie sind in ihm alle diejenigen eingehender behandelt worden, welche ihres Umfanges halber in den anderen Theilen nur kurz angedeutet wurden, oder die auch bereits ein umfassenderes chemisches Wissen zu ihrem Verständniss erfordern. Wir finden unter anderem die Metallurgie des Eisens, die Soda- und Schwefelsäure-Fabrikation, nicht minder die Glas- und Thonwaarenindustrie, die Zuckerfabrikation — wobei allerdings das Strontianitverfahren nicht hätte übersehen werden dürfen —, sodann die Gärungsgewerbe, die Färberei, Gerberei und Photographie. Auch dieser technologische Theil ist durch sehr gut ausgeführte Zeichnungen erläutert.

Den Schluss des empfehlenswerthen Werkes bilden ein Anhang über Maassanalyse, eine Anzahl von Tabellen über die Volumgewichte von festen, flüssigen und gasförmigen Körpern, sowie über das spec. Gew. und den entsprechenden Gehalt verschiedener Säuren und Laugen und eine Reihe stöchiometrischer Aufgaben.

Geseke. Dr. *Carl Jehn.*

Anatomische Charakteristik officineller Blätter und Kräuter von Dr. Adolf Meyer. Halle, Max Niemeyer 1882. (Sep. Abdr. aus Abhandl. der naturforschenden Gesellschaft z. Halle. Bd. XV.)

Der Verfasser giebt kurze präcise Beschreibungen des mikroskopischen Befundes, wobei nur die für die Unterscheidung wichtigen Merkmale berücksichtigt werden: Hauptsächlich wird die Epidermis mit ihren Anhangsgebilden, dann das Blattparenchym mit seinen Oeldrüsen, Milchsaftgefässen, Krystallschläuchen u. s. w., bei den Gefässbündeln hauptsächlich die dickwandigen Elemente in Bast und Holz herangezogen. In der Blüthenregion gewährten ebenfalls die Epidermis, ferner die Pollenkörner und der Fruchtknoten Anhaltspunkte. Die Drogen sind nach leicht auffindbaren, mehreren gemeinsamen Merkmalen in Gruppen getheilt, bei Beschreibung der einzelnen Drogen sind ebenfalls die wichtigsten Merkmale an die Spitze gestellt.

Den Schluss macht eine analytische Tabelle, die wir bei der Wichtigkeit der Arbeit und da dieselbe sonst nicht Jedem leicht zugänglich sein dürfte, im Auszuge mittheilen:

Epidermis ohne Trichome.

- I. Oeldrüsen fehlen im Parenchym.
  - A. Blattgewebe ohne auffallende Krystalle.
    - 1) Epidermiszellen stark nach aussen gewölbt mit starken Cuticularstreifen. Fol. Trifol. Fibrin. Hb. Centaur.
    - 2) Epidermiszellen ohne auffallende Bildungen. Hb. Conii.[1] Hb. Cochleariae.
  - B. Blattgewebe mit augenfälligen Krystallmengen. Fol. Uvae Ursi. Fol. Laurocerasi:
- II. Oeldrüsen im Parenchym.
  - A. Eine Drüse im äussern Blattgewebe, Spalten in Längsreihen. Hb. Sabinae.
  - B. Zahlreiche Drüsen.
    - 1) Ohne Krystalle. Fol. Rutae.
    - 2) Mit Krystallen. Fol. Aurantii. Fol. Jaborandi. Fol. Eucalypti.[2]

Epidermis mit Trichomen.

- I. Trichome einerlei Art.
  - A. Schlauchhaare.
    - 1) Blattzähne mit Zotten. Hb. Viol. tricol. Fol. Theae.[3]
    - 2) Blattzähne ohne Zotten. Hb. Lobeliae. Polygalae. Sennae.
  - B. Gliederhaare.
    - 1) Unterer Theil der Haare stielartig. Fol. Farfar. Hb. Meliloti.
    - 2) Unterer Theil nicht stielartig. Hb. Chelidonii. Hb. Cardui benedicti.
  - C. Drüsenhaare.
    - 1) Ohne Krystallbildungen im Parenchym. Hb. Gratiolae. Hb. Linariae.
    - 2) Krystallmehl im Parenchym. Fol. Nicotianae.
  - D. Emergenzen. Hb. Lactucae.
- II. Trichome zweierlei Art.
  - A. Zweierlei Gliederhaare. Hb. Spilanthis.
  - B. Gliederhaare und Börstchen. Fol. Taraxaci.
  - C. Schlauch-, Glieder- oder Büschelhaare und Drüsenhaare.

---

1) Es werden auch alle Verwechslungen abgehandelt.

In den Epidermiszellen der Blätter und Stengel, besonders der Blütentheile fanden sich Krystallausscheidungen, die federbartartig, concentrisch zusammengruppirt waren. Sie waren unlöslich in kaltem und heissem Wasser, Alkohol, Glycerin, in kalten und heissen verdünnten Säuren, als Essig-, Salz- und Schwefelsäure. Unlöslich ferner in Salmiakgeist, durch den aber Braunfärbung erfolgt. Concentrirte Schwefelsäure liess die Kryst. lange unverändert; erst beim Erwärmen erfolgte langsames Abschmelzen, von Aussen, zu einer braunen Flüssigkeit. Kohlens. Alk. lösten erst beim Erwärmen langsam. Aetzkali u. Natron lösten, sowohl in wässriger als alkoholischer Lösung, zu einer orangerothen Flüssigkeit. Je langsamer die Abscheidung der Krystalle erfolgte, desto weniger strahlig war ihre Struktur. Verf. glaubt, diese Krystalle als Hesperidin ansprechen zu dürfen; fast übereinstimmende Reactionen, auch die gelbe Lösung in Alkalien, geben aber viele der auch in anderen Pflanzen gefundenen Sphaerokrystalle; u. wenn sie auch alle zweifellos dem Hesperidin nahe verwandt sind, kann man sie doch wohl nicht ohne Weiteres damit identificiren, zumal die Löslichkeit in kochender Essigsäure u. in Ammoniak (cfr. Poulsen, Botan. Mikrochemie) nicht erwähnt wird. – Dieselben Krystalle fanden sich bei Aethusa Cynapium u. Ptelea trifoliata.

2) v. Fol. Eucalypti sind nur die jungen, gegenständigen, stumpflanzettlichen Blätter untersucht, wegen der ältern sichelförmigen (und diese finden sich meist in den Apotheken) wird auch eine demnächst erscheinende Arbeit von Briosi in Publicat. d. Accademia dei Lincei hingewiesen. Auch der vorige Jahrg. der pharm. Zeitung brachte eine treffliche anatom. Characteristik der beiden Blätter v. Dr. Tschirch.

3) Verf. macht darauf aufmerksam, dass sich die Thea u. deren Verwandten so characterischen Idioblasten nur in schlechten Sorten, die aus ältern Blättern hergestellt sind, finden: feine Pecco- u. Imperialsorten haben diese Zellen gar nicht, Congo- u. Perlthee haben sie nur im Parenchym unter der Mittelrippe. Bei einer Untersuchung von Thee auf Verfälschungen hat man das sehr zu berücksichtigen.

1) Schlauch- und Drüsenhaare.
   a) Gewebe mit Krystallmehlzellen. Hb. Pulsatillae.
   b) Gewebe mit Krystalldrüsen. Fol. Juglandis.
2) Glieder- und Drüsenhaare.
   a) Gliederhaare ohne unteren, stielartigen Theil.
      † Blattgewebe ohne Krystallbildungen. Fol. Digitalis.
      †† Blattgewebe mit Krystallbildungen: Fol. Belladonnae, Stramonii, Toxicodendri, Hyoscyami.
   b) Gliederhaare mit unterm stielartigen Theil. Hb. Millefolii. Hb. Absinthii.
3) Büschelhaare (mit einzelligen Armen). Drüsenhaare bei allen gleichgebaut, eiförmig, mehrzellig.
   a) Wenig- (2—3) armig. Fol. Malvae vulgaris.
   b) Meist sechsarmig. Fol. Malvae silvestr. Fol. Althaeae.

III. Trichome von dreierlei Art (α. einfache. β. Köpfchen-, γ. Drüsenhaare.)
   A. Drüsenhaare ohne Stielzelle. Hb. Thymi. Hb. Serpylli.
   B. Drüsenhaare mit kurzem einzelligen Stiel.
      1) Einfache Haare unverästelt.
         a) Auf der Oberseite der Blattzähne eine Gruppe Wasserspalten. F. Menth. crisp. Fr. Menth. pip. F. Melissae.
         b) Oberseite der Blattzähne ohne Wasserspalten. F. Salviae. Hb. Majoranae.
      2) Einfache Haare monopodial verästelt. F. Rosmarini.
   C. Drüsenhaare mit längerem und solche mit kürzerem Stiel.
      1) Blattparenchym ohne Krystallbildungen. Hb. Galeopsidis.
      2) Blattparenchym mit Krystallbildungen.
         a) Einfache Haare mit einem Cystolithen im Grunde. Herb. Cannab. indicae.
         b) Gliederhaare mit mehrzelligem Stiel. Hb. Chenopod. ambros.

C. Hartwich.

Hilfsbuch zur Ausführung mikroskopischer Untersuchungen im botanischen Laboratorium von Wilhelm Behrens. Braunschweig. C. A. Schwetschke u. Sohn 1883.

Ist auch an Lehr- und Handbüchern, die bezwecken, das Wesen des Mikroskops zu erklären, seine Handhabung zu erläutern und die Behandlung mikroskopischer Präparate zu lehren, gewiss kein Mangel, so kann man dem vorliegenden Werk doch wohl prophezeien, dass es sich recht bald einen grossen Kreis eifriger Verehrer erwerben wird. Es will eben weiter Nichts sein, als ein Hilfsbuch, welches auf jede Frage, die beim Arbeiten aufstösst, nicht mit langen mathematischen und chemischen Erläuterungen, sondern mit wenigen Zeilen kurz und präcis antwortet; wer sich weiter unterrichten will, findet in den aufs Reichste beigegebenen Literaturnachweisen dazu Gelegenheit.

Im ersten Abschnitt wird die Geschichte des Mikroskops kurz behandelt, dann das Mikroskop in allen seinen Theilen erläutert (dem Abschnitt über das Begrenzungs- und Auflösungsvermögen sind auf zwei Tafeln vorzüglicher Abbildungen der besten Probeobjekte beigegeben). Im zweiten Abschnitt werden die mikroskopischen Nebenapparate erklärt: Präparirmikroskop, Zeichenapparate, Mikrometer, Polarisationsapparat, Goniometer und Spectralapparat. Wir vermissen das Mikrotom; wenn seine Anwendung bei wissenschaftlichen Untersuchungen auch selten ist, so dürfte es doch nicht gänzlich übergangen werden. Der dritte Abschnitt behandelt die Herstellung mikroskopischer Präparate, ihre Herrichtung zur Beobachtung, die Anfertigung der

Dauerpräparate. In den zwei folgenden, den letzten, Abschnitten liegt der Schwerpunkt des Werkes. Der Verfasser giebt nur als gut und zuverlässig Erkanntes, das aber vollständig; und zwar wird im vierten Abschnitt die Anfertigung der mikrochemischen Reagentien besprochen, im fünften die Reactionen der Pflanzenstoffe dagegen.

Um Einiges herauszuheben, seien z. B. im letzten Abschnitt die Artikel über: „Cellulose und ihre Modificationen", dann über „Eiweissstoffe" erwähnt, es gewährt ein wirkliches Vergnügen, diese kritisch gesichteten, übersichtlich behandelten Artikel durchzusehen, was man sich sonst aus einer ganzen Anzahl von Büchern und Zeitschriften mühsam zusammensuchen muss, steht hier kurz und gedrängt zusammen. Ferner seien die Abschnitte über „Protoplasma" und „Chlorophyll" erwähnt; war es in der ersten Hälfte des Werkes nicht mehr möglich, die neueste Litteratur zu benutzen, so ist das in diesem Theile im ausgiebigsten Maasse geschehen, so finden wir beim Protoplasma die neueren Untersuchungen von Reinke, beim Chlorophyll die von Pringsheim mit herangezogen.

Ich glaube, man kann ein Buch, wie das vorliegende, gar nicht eifrig genug empfehlen: Mancher der jüngeren Collegen kauft sich in dem Wunsche, das, was er in botanischen Handbüchern gelesen und abgebildet gesehen, auch in der Natur zu studiren, ein Mikroskop, oft unter Entbehrungen; hat er nun zu Anfang nicht tüchtige sachkundige Anleitung, die nicht überall vorhanden ist, so werden seine Erwartungen sehr getäuscht werden, er wird in seinen Präparaten lange nicht Alles finden können, was er darin suchen muss, und nach immer erneuten fruchtlosen Versuchen muss der Eifer erschlaffen, um vielleicht nie wieder rege zu werden und es kann sich sogar eine Abneigung gegen mikroskopische Studien herausbilden. Natürlich ist man aber auch nicht, wenn man etwa im vorliegenden Buche den Abschnitt über Anfertigung der Präparate studirt hat, ohne Weiteres befähigt, gute Präparate herzustellen, es kostet noch manchen Schweisstropfen und noch manchen vergeblichen Schnitt, aber man tappt doch nicht im Finstern herum, wie es der Autodidakt ohne Hilfsmittel thut, sondern sieht den Weg, der zum Ziele führt, vor sich.

Wir glauben, dass es auf diesem Weg augenblicklich keinen besseren Führer giebt, als das vorliegende Buch. *C. Hartwich.*

Handbuch der organischen Chemie von Dr. F. Beilstein, Professor der Chemie am Technologischen Institute zu St. Petersburg. Verlag von Leopold Voss. Hamburg und Leipzig 1883.

Das schon mehrfach im Archiv besprochene Beilstein'sche Handbuch hat in der vorliegenden 14. Lieferung seinen Abschluss gefunden. Letztere umfasst die Albuminate, die Proteïnsubstanzen der Bindegewebe, die schwefelfreien Proteïde, die Umwandlungsprodukte der Albuminate, ferner die aromatischen Arsine, die aromatischen Phosphor-, Bor-, Silicium-, Quecksilber- und Zinnverbindungen.

Ein 50 Seiten starkes und dreispaltiges alphabetisches Register bildet den Schluss des Werkes und giebt einen Ueberblick über das ganz enorme Material, was in diesem Handbuche aufgespeichert und in seinen wesentlichsten Theilen — von einer erschöpfenden Charakteristik musste selbstverständlich abgesehen werden — exakt und genau behandelt worden ist. Alle Angaben sind den Originalabhandlungen der Verfasser entnommen und giebt der Verfasser die Versicherung, dass sich im ganzen Buche kein Citat befindet, welches er vor dem Niederschreiben nicht selbst nachgeschlagen hat. Möge das Werk die Aufnahme finden, die einer solchen mühevollen Arbeit gebührt.

Geseke. Dr. *Carl Jehn.*

Heilquellen-Analysen für normale Verhältnisse und zur Mineralwasserfabrication, berechnet von Dr. Fr. Raspe. Liefer. 2—10. Dresden, W. Berendt.

Bd. 220 S. 798 wurde dieser mühevollen Arbeit bei dem Erscheinen des ersten Heftes gedacht und dasselbe angelegentlich empfohlen. Heute liegen die Fortsetzungen bis zur Hälfte des Werkes vor, da mit 20 Lieferungen dasselbe beendet werden wird.

Die Einrichtung ist fortdauernd dieselbe geblieben und kann auch nicht wohl sich ändern, da sie als Form für das Ganze dient; jetzt ist aber weit mehr die gebotene Vollständigkeit zu überschauen; so sind von den Quellen in Baden-Baden angegeben: Brühquelle, Bütt-, Fett-, Haupt-Stollen, Höllen-, Juden-, Murr-, Ungemach-, Haupt- oder Urquelle, bei Baden bei Wien — Carolinenq.-, Engelbad-, Ferdinandsbad-, Franzensbad-, Frauenbad-, Johannesbad-, Josephs-, Leopolds-, Mariazeller-, Peregrini-, Römer- oder Ursprungs-, Sauerhof-Schwefelquelle. Dabei sind, wo irgend möglich, der Untersuchende, sowie das Jahr der Untersuchung mit angegeben und stets neben den Bestandtheilen der Analyse die Vorschrift für Mineralwasserbereitung.

Da nun Seite auf Seite dieselben Bestandtheile vorgedruckt sind und dann die einzelnen Analysen in Tabelle folgen, so ist es sehr dankenswerth, dass zur besseren Ablesung der weiter innen befindlichen Analysen eine Leiste zum Ein- und Anlegen beigefügt wurde, die man an jeder Analyse anfügen und so genau ablesen kann. Es wäre zu wünschen, dass jedem Exemplare ein Paar solcher Leisten beigefügt würden, um nöthigenfalls sofort Ersatz zu finden.

Die Reihenfolge der Bäder ist alphabetisch; sie betrifft in grösster Vollständigkeit die Mineralquellen Deutschlands und des Auslandes, wie Frankreich, Italien und Oesterreich-Ungarn. Die Lieferung 10 schliessende Analyse betrifft Landeck in Schlesien und entspricht daher auch etwa der Hälfte der Buchstaben.

Die Durchsicht ergiebt von Neuem, dass das Werk nur warm empfohlen werden kann. Dr. *E. Reichardt.*

Die wichtigsten Forschungsresultate auf dem Gebiete der Chemie der Kohlenstoffverbindungen 1882. Bearbeitet von Dr. Ludwig Wenghöffer. Zugleich Nachtrag zu seinem Lehrbuch der Chemie der Kohlenstoffverbindungen. Stuttgart. Verlag von Konrad Wittwer 1883.

Wir hatten schon früher (Archiv 19, 474) Gelegenheit, Wenghöffers „Lehrbuch der Chemie der Kohlenstoffverbindungen" anerkennend zu besprechen. Zu demselben bildet vorliegendes ca. 60 Seiten starkes Werkchen einen Nachtrag, der sich über die wichtigsten, neuen Forschungen in der organischen Chemie erstreckt, die seit der Herausgabe obigen Werkes stattgefunden haben.

Das Werkchen wird natürlich allen Besitzern des Lehrbuches eine willkommene Vervollständigung desselben sein, ist aber so gehalten, dass es auch darüber hinaus eine allgemeine Verwendung finden kann.

Geseke. Dr. *Carl Jehn.*

Encyklopädie der Naturwissenschaften, herausgegeben von Prof. Dr. W. Förster u. s. w. Zweite Abtheilung, 8. Lieferung, enthält: Handwörterbuch der Pharmakognosie des Pflanzenreichs. Vierte Lieferung. Breslau, Eduard Trewendt 1882. 144 S. in gr. 8.

Die hier vorliegende 4. Lieferung reicht von „Kornrade" bis „Nelkenbaum" und umfasst eine grosse Fülle von Interessantem und Wissenswerthem, aus welcher wir als besonders werthvoll folgende Artikel hervorheben wollen: Kroton, Kurare, Lackharz, Lattich (giftiger, wilder, zahmer), Mandeln, Mannaesche, Mekkabalsam, Minze (10 Arten), Muskatnussbaum, Mutterkorn, Myrobalanen, Myrrhe, Nelkenbaum. Ueberall erkennen wir den Scharfblick und die gediegene Kenntniss des Meisters, der seinen Stoff vollständig zu beherrschen versteht.

— Die 9. Lieferung, enthält: Handwörterbuch der Chemie. Dritte Lieferung. Bresl., Eduard Trewendt, 1882. 144 S. in gr. 8.

Diese, aus der Feder des Prof. Dr. Ladenburg stammend, bringt die Fortsetzung des Artikels „Alkaloïde." Es werden die Pflanzenbasen der Chinarinden zu Ende geführt und dann diejenigen der folgenden Pflanzenfamilien in derselben erschöpfenden Weise behandelt: Solaneen, Apocyneen, Strychnaceen, Asclepiadeen, Styraceen, Verbenaceen, Cruciferen, Violarieen, Fumariaceen, Papaveraceen, Sarraceniaceen, Ranunculaceen, Menispermeen, Berberideen, Polygaleen, Rutaceen, Sileneen, Erythroxyleen, Meliaceen, Umbelliferen, Araliaceen, Cucurbitaceen, Terebinthaceen, Granateen, Pomaceen, endlich die beiden ersten Alkaloïde der Leguminosen, das Sparteïn und das Cytisin. Mit dieser 9. Lieferung der zweiten Abtheilung (im Ganzen der 39). liegt etwa der 3. Theil des grossartigen Werkes fertig vor. *A. Geheeb.*

Deutsche Flora. Pharmaceutisch-medicinische Botanik. Ein Grundriss der systematischen Botanik zum Selbststudium für Aerzte, Apotheker und Botaniker. Von H. Karsten, Dr. d. Phil. u. Med., Prof. der Bot. Mit gegen 700 Holzschnittabbildungen. Zehnte Lieferung. Berlin bei J. M. Spaeth 1882. 96 S. in gr. 8.

Vorliegende 10. Lieferung bringt den Schluss der Primulaceen und reicht von den Plumbagineen bis zur Untergruppe „Lamieae" der Labiaten. Ausser der letzteren Familie sind die pharmaceutisch wichtigen Familien der Scrophulariaceen und Solaneen in diesem Hefte mit besonderer Gründlichkeit, vorzüglich unter sorgfältigster Berücksichtigung der chemischen Bestandtheile, behandelt worden. Von fremdländischen Familien sind folgende aufgenommen und beschrieben: Bignoniaceae, Cordiaceae, sowie die Gruppe der Salpiglossidae aus der Familie der Scrophulariaceen. Eine grosse Anzahl mustergültiger Abbildungen gereicht auch dieser Lieferung zur Zierde. *A. Geheeb.*

Halle a. S., Buchdruckerei des Waisenhauses.

C. Bücherschau.

Von dieser Zeitschrift erscheint monatlich ein Heft von 5 Bogen. Zwölf Hefte bilden einen Band. Ladenpreis für den Jahrgang 18 Reichsmark.

Empfangsanzeige.

Annal. der Chemie u. Physik 218, 2.
Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft 8, 9.
Repertor. für analytische Chemie 10—12.
Chemikerzeitung 38—48.
Pharmaceut. Centralanzeiger 19—23.
- Centralhalle 20—24.
Industrieblätter von Jacobsen 20—24.
Apothekerzeitung 19—23.
Zeitschrift für physiolog. Chemie 4.
Pharmaceut. Zeitschrift für Russland 18—22.
Zeitschrift des Allg. Oestr. Apothekerver. 14—17.
Nieuw Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland 6.
Annal. des Chimie et Physic. 4.
Journal de Pharmacie et de Chimie 6.
Bulletin de la société chimique 9—11.
Repert. de Pharmacie par Lebaigue 5, 6.
L'Union pharmaceutique 5, 6.
Journ. de Pharmacie d'Anvers 5.
The pharmaceut. Journ. and Transact. 672—6.
The Chimist and Druggist 5, 6.
American Journ. of Pharmacie 4, 5.
New Remedies of Materia medica 5.
Deutsch-amerikan. Zeitung 4—6.
Pharmaceut. Rundschau v. Hoffmann 5, 6.
L'Orosi 5.
Annali di Chimica applicata 5.
Jahresber. der Chemie v. Fittica 3.
Boerner, P. u. R. Henneberg, Führer durch die Hygiene-Ausstellung.
Elsner, F, Recepte für Pharmacie.
Wagner's Jahresbericht der technischen Chemie v. F. Fischer.
Hofmann, C., botanischer Bilder-Atlas 1882.
Chemisch-technischer Centralanzeiger 5, 6.
Zeitschrift d. landw. Centralver. d. Prov. Sachsen 5, 6.
The Quinologist 4, 5.
Therapeutic. Gazette 5.
Schmitt, E., Le Chloroforme.
Wittstein, C. G., Cajus Plinius secund.
Weekblad voor de Pharmacie 1.
Würzburger Wochenschrift 19—22.
Czasopismo 9, 10.
Jacobsen, E., chemisch-technisches Repert. 1882. I.
Proceedings of the American Pharm. Assoc. 1882.
Journ. des sciences Medicales 10, 11.

Jena, den 18. Juni 1883. *E. R.*

Halle a. S., Buchdruckerei des Waisenhauses.

ARCHIV
DER
PHARMACIE.

Zeitschrift
des
Deutschen Apotheker-Vereins.

10. Jahrgang.

Bd. 221. Hft. 7.
(Dritte Reihe. Bd. 21. Hft. 7.)

Herausgegeben vom Vereins-Vorstande unter Redaction
von
E. Reichardt.

Juli.
Mit Beiblatt No. 6 u. 7.
enthaltend die Bekanntmachungen des Vorstandes und amtliche Verordnungen.

Im Selbstverlage des Vereins.
In Commission der Buchhandlung des Waisenhauses in Halle a/S.
1883.

Nachricht.

Es wird gebeten, alle Beiträge für das Archiv an den Redacteur desselben, Hrn. Professor Dr. E. Reichardt in Jena, alle die Verwaltung des Archivs und die Mitgliederliste betreffenden Nachrichten an die „Archiv-Verwaltung" z. Z. Hrn. Med. Ass. Pusch in Dessau einzusenden.

Inhalt.

A. Originalmittheilungen.

B. Monatsbericht.

ARCHIV DER PHARMACIE.

21. Band, 7. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Die Ptomaïne und ihre Bedeutung für die gerichtliche Chemie und Toxikologie.

Von Prof. Th. Husemann in Göttingen.

(Schluss.)

Wir haben in dem Vorhergehenden die uns zugängigen Data der Literatur, welche sich auf das Vorkommen von Ptomaïnen in Leichnamen beziehen, ausführlich besprochen und hoffen damit dem toxikologischen Experten die nöthige Handhabe gegeben zu haben, um im Einzelfalle ein bei der Untersuchung auf Alkaloïde isolirtes Ptomaïn als solches zu recognosciren. Sehen wir von dem sogenannten Leichenconiin ab, so ist kein Ptomaïn bekannt, welches irgendwie Ansprüche darauf machen könnte, mit einer wirklichen organischen Base aus dem Pflanzenreiche identificirt zu werden. Die in einzelnen populären naturwissenschaftlichen Zeitschriften gehegte Vermuthung, dass Delphinin, Morphin und ähnliche Stoffe sich im faulenden Cadaver erzeugen können, hat niemals die Sanction Selmi's oder eines anderen mit der Erforschung der Ptomaïne beschäftigten Chemikers gefunden. Das atropinähnlich wirkende Alkaloïd von Sonnenschein und Zuelzer giebt nicht die Reaction von Guglielmo und ist somit nicht Atropin; das Selmi'sche Ptomaïn, welches Blumengeruch unter ähnlichen Verhältnissen wie Atropin erzeugt, besitzt keine mydriatische Wirkung und geht aus saurer Lösung in Aether über, ist somit ebenfalls kein Atropin. Das veratrinähnliche Ptomaïn von Brouardel und Boutmy erwies sich durch sein Verhalten gegen Ferricyankalium und durch seine physiologische Indifferenz als ein vom Veratrin verschiedenes Ptomaïn. Wir haben danach in den sogenannten Cadaveralkaloïden Stoffe, welche sich mit gewissen allgemeinen Alkaloïdreagentien einerseits wie die Mehrzahl der Pflanzenbasen verhalten und ausserdem eine oder

mehrere der sogenannten Farbenreactionen bestimmter Alkaloïde geben, daneben aber auch einzelne Reactionen zeigen, welche letzteren nicht zukommen, oder einzelne vermissen lassen, welche letztere charakterisiren. Wenn der Gerichtschemiker einen basischen Körper dieser Art mit gewissermaassen buntscheckigen Farbenreactionen, von denen die eine auf dieses, die andere auf jenes vegetabilische Alkaloïd passt, in die Hand bekommt, so liegt die grösste Wahrscheinlichkeit vor, dass er es mit einem Ptomaïne zu thun hat. Mit besonderem Nachdrucke weist daher die durch so viele Untersuchungen zweifellose Existenz der Ptomaïne den Gerichtschemiker darauf hin, sich mit den allgemeinen Fällungsmitteln für Alkaloïde und mit einer einzigen Farbenreaction nicht zu begnügen, sondern die verschiedensten Körper auf das vermeintliche Alkaloïd oder dessen Salz einwirken zu lassen und ausserdem in jedem Falle, wo es irgendwie angeht, die Einwirkung desselben auf den thierischen Organismus zu prüfen. Die Mittheilungen, welche wir aus den verschiedenen Arbeiten Selmi's über das Verhalten von Ptomaïnen gegen bestimmte Säuren, Alkalien u. s. w. gemacht haben, geben dem Gerichtschemiker Fingerzeige, welche Substanzen er vorzugsweise anzuwenden hat, um die in bestimmte Solventien übergegangenen Ptomaïne als solche zu recognosciren.

Es wäre gewiss von besonderem Interesse, ein allgemeines Reagens aufzufinden, durch welches die Ptomaïne von sämmtlichen Alkaloïden des Pflanzenreiches unterschieden werden könnten. Trottarelli glaubt ein solches in dem Verhalten gegen Nitroprussidnatrium und späteren Zusatz von Palladiumnitrat gefunden zu haben, wobei die wässrige Lösung der Ptomaïnsulfate vor dem Zusatze des Palladiumnitrats keine Veränderung erleide, während später ein flockiger, grüner Niederschlag entsteht, der beim Erwärmen in Rothbraun (in Aether lösliche Ptomaïne) oder Röthlichgrün (in Chloroform lösliche Ptomaïne) übergeht, bis bei fortgesetzter Erwärmung Schwarzfärbung eintritt.[1]

Leichter als ein allgemeines Ptomaïnreagens liesse sich vielleicht ein solches für die den Gerichtschemiker vor Allem interessirenden Ptomaïne, welche bei Anwendung des Stas'schen Verfahrens

1) Das fragliche Reagens soll vor der Verwechslung mit Chinin, Veratrin, Morphin, Brucin, Strychnin, Cinchonin, Coffeïn, Narcotin, Codeïn und Atropin schützen. Von diesen Basen geben Veratrin, Brucin, Strychnin und Narcotin bereits mit Nitroprussidnatrium Niederschläge, und zwar Veratrin reinen regenbogenfarbenen, der beim Zusatze von Palladiumnitrat und Erwä-

aus alkalischer Lösung in Aether übergehen, auffinden. Schon Selmi hat die reducirenden Wirkungen auf Jodsäure und andere Stoffe, welche gerade diesen Ptomaïnen zukommt, prägnant hervorgehoben. Auf diese Kategorie von Ptomaïnen beschränkt sich auch ohne Zweifel die in neuester Zeit (1881) von Brouardel und Boutmy als allgemeine Ptomaïnreaction angegebene Reaction mit Ferricyankalium, welches durch Ptomaïne auf der Stelle in Ferrocynkalium übergeführt wird, wie sich dies durch die bei Zusatz verdünnten Eisenchlorids unmittelbar auftretende Berlinerblaureaction zu erkennen giebt. Brouardel und Boutmy haben durch dieses Verhalten gegen Ferricyankalium ein in allen charakteristischen Reactionen mit Veratrin übereinstimmendes Ptomaïn als letzteres erkannt und ihr Resultat mittelst des physiologischen Nachweises bestätigt. Da sich die französischen Autoren, soweit dies aus ihren Publicationen hervorgeht, bisher mit den nicht in Aether, sondern nur in Amylalkohol übergehenden Ptomaïnen beschäftigt haben und da gerade unter diesen sich solche finden, denen reducirende Wirkungen abgehen, werden wir vorläufig die fragliche Reaction wohl nur auf die bei dem Stas'schen Verfahren abgeschiedenen Cadaverbasen zu beziehen haben.

In dieser Beziehung lässt sich dieser Reaction ein bestimmter Werth nicht absprechen, obschon ja eine Reihe von Pflanzenbasen existirt, welche ebenfalls Ferricyankalium in Ferrocyankalium verwandeln. Ausser Morphin und Atropin kommt dieser Effect nach Gautier[1] auch dem Hyoscyamin, Emetin, Igasurin, Nicotin und namentlich auch dem Apomorphin zu, doch tritt die Berlinerblaureaction bei keiner dieser Pflanzenbasen mit solcher Schnelligkeit ein wie bei den Ptomaïnen. Meist dauert die Reduction mehrere

men bläulichroth wird; Brucin fleischfarbenes Präcipitat, durch Palladiumnitrat blutroth werdend; Strychnin weissen Niederschlag, durch Palladiumnitrat nichtverändert und beim Erwärmen aschgrau werdend; Narcotin ebenfalls weisses Präcipitat, das sich beim Erwärmen wieder löst, bei Zusatz von Palladiumnitrat und Erwärmen goldgelbes Präcipitat. Die übrigen Alkaloïde geben mit Nitroprussidnatrium weder Fällung nach Trübung; bei Zusatz von Palladiumnitrat und Erwärmen wird Chinin fleischfarben, Morphin orangegelb, Cinchonin grünlich, Coffeïn orangegelb, mit einem Stich ins Grüne, Codeïn zeisiggrün gefärbt; Atropin giebt ein graues, beim Erwärmen grünlichgelb werdendes Präcipitat.

1) Bull. de l'Acad. de Méd. No. 20. p. 620. 1881.

Stunden oder selbst mehrere Tage. In sehr schwacher Manier zeigen auch Theobromin und Pikrotoxin die Reaction, während alle übrigen in der forensischen Chemie bisher wichtigen Stoffe aus dem Pflanzenreiche die Reaction nicht geben. Dagegen bildet sich Berlinerblau unter den angegebenen Verhältnissen, und zwar z. Th. ausserordentlich rasch, durch verschiedene organische Basen aus der Reihe der Phenyl- und Pyridinbasen, nämlich durch Anilin, Methylanilin, Paratoluïdin und Diphenylamin, Pyridin, Collidin, Hydrocollidin und Isodipyridin, ferner mit Naphthylamin, Diallylendiamin und Acetonamin. Bei den meisten dieser Basen ist allerdings die Bildung des Berlinerblau eine langsame, doch geben Methylanilin und Hydrocollidin unmittelbar reichliches blaues Präcipitat und auch beim Diallylendiamin tritt der blaue Niederschlag ziemlich rasch ein. Auch von diesen Stoffen, welche gegenwärtig nur ein untergeordnetes toxikologisches Interesse besitzen, obschon ja das Anilin und die Pyridinbasen sehr stark wirkende Gifte sind, die entweder isolirt (Anilin) oder in Gemengen (z. B. im ätherischen Thieröl) Jedermann zugänglich sind, wird man übrigens leicht Reactionen ermitteln, welche dieselben von den Ptomaïnen unterscheiden. Vermuthlich gehört zu diesen organischen Basen auch der von Schaer neuerdings im Castoreum aufgefundene basische Körper, welcher die Reaction der Ptomaïne giebt und der möglicherweise in einer genetischen Beziehung zu dem früher von Wöhler im Canadischen Bibergeil aufgefundenen Phenol steht.

Das gleiche Verhalten der Ptomaïne und verschiedener künstlicher organischer Basen gegen Ferricyankalium deutet vielleicht darauf hin, dass diese Stoffe eine grössere Verwandtschaft besitzen als die Leichenbasen und die in Pflanzen erzeugten Alkaloïde. Mit der Bezeichnung Cadaveralkaloïde oder Pseudoalkaloïde, wie derselbe ursprünglich von Selmi für die Ptomaïne gebraucht wurde, hat übrigens niemals etwas anderes gesagt sein sollen, als dass diese Stoffe basische Natur besitzen und gegen gewisse allgemeine Reagentien sich wie Pflanzenbasen verhalten. Neuerdings hat Casali die Differenzen der Ptomaïne und der im Pflanzenorganismus erzeugten Alkaloïde besonders accentuirt und die Ptomaïne als Amidverbindungen putriden Ursprungs in Gegensatz zu den Pflanzenbasen und Amiden gesetzt. Viele der für diese Anschauung sprechenden Gründe lassen sich allerdings bestreiten. Wenn z. B. Casali darauf hinweist, dass einzelne Ptomaïne eine doppelte Function als Säuren

und Basen zeigen, was auf alle Ptomaïne anzuwenden doch gewiss nicht ohne Weiteres erlaubt ist, und wenn er ein solches Verhalten als einem wahren Alkaloïde und Amine nicht zukommend, bezeichnet, so ist nach den neueren Untersuchungen von Grimaux über das Morphin ein derartiger Grund unhaltbar. Der Hauptgrund, welchen Casali übrigens vorführt, ist das Verhalten sämmtlicher Ptomaïne, aus welchem Material dieselben dargestellt und in welches Auszugsmittel dieselben übergeführt wurden, gegen gewisse Reagentien nach Art der Amine, insofern dieselben wie das Glycocoll und die Gallensäuren im Contact mit salpetriger Säure Stickstoff frei machen. Diese Reaction konnte sowohl unter Anwendung von Natriumhypochlorit als mit Natriumhypobromit unter Zusatz stickoxydhaltiger Schwefelsäure erhalten werden. Es ist nicht in Abrede zu stellen, dass es beim ersten Anscheine etwas frappirt, offenbare Producte der Fäulniss, wie sie die Ptomaïne darstellen, mit Producten des Pflanzenlebens zusammenzustellen und dass man leicht geneigt sein wird, die Ansicht von Casali zu adoptiren, weil sie einerseits wesentliche Erleichterung für das danach viel einfachere Studium der Ptomaïne in Aussicht stellt, andererseits weil sie letztere in die Reihe der normalen Producte der fauligen Zersetzung oder die Spaltung von Eiweisskörpern einfügt. Auf alle Fälle aber wird der Bedeutung, welche die Ptomaïne für den Nachweis giftiger vegetabilischer Basen besitzt dadurch nicht geschmälert, dass diese Stoffe ihrer Constitution nach von den Alkaloïden etwas abgedrängt werden.[1]

---

1) Vgl. über das Verhalten der Ptomaïne zu den Alkaloïden und Amidoverbindungen die Schrift von Casali: Sugli acidi e sali biliari nelle ricerche chimico-tossicologiche e sulla natura chimica delle ptomaine del Selmi. Ferrara 1881. In Italien ist die Ansicht von Casali keineswegs überall adoptirt worden, und namenlich hat Giovanni Zeni die von Casali vorgebrachten Argumente in einer Reihe von Aufsätzen in der Gazzetta Ferrarese im September 1882 (No. 218—220) als nicht stichhaltig dargethan. Das ausser dem oben angeführten Scheingrunde hauptsächlichste Argument Casali's, dass die Ptomaïne keine Doppelsalze mit Platin und Goldchlorid bildeten, ist völlig unrichtig und kann kaum noch in Betracht kommen, seit Gautier und Etard (Compt. rend. 1882 Juin 12) auf Grundlage der von ihnen dargestellten Chlorgold- und Chlorplatindoppelsalze die elementare Zusammensetzung der Ptomaïne zu studiren versucht haben. Eine Zugehörigkeit einzelner Ptomaïne zu den Aminen mag vorhanden sein, aber bei der Mannigfaltigkeit der Eigenschaften der bisher aufgefundenen Cadaveralkaloïde, die gerade wie die Pflanzenbasen in feste und flüssige zerfallen, wird man auch die Cadaverbasen bei weiterem Eindringen in deren Studium nicht als

Wenn sich vielleicht gewissen chemischen Reagentien gegenüber eine Gleichheit der Ptomaïne ergiebt, so ist dies gewiss nicht in Bezug auf die physiologischen Reactionen der Fall. Aus den bei den einzelnen Cadaveralkaloïden verzeichneten Daten über ihre Wirkung geht hervor, dass einzelne ganz unwirksam sind und dass unter den giftigen nicht allein der Grad der Giftigkeit, sondern auch die Art und Weise derselben sehr erhebliche Divergenzen darbietet. Was Moriggia als durchgängige Wirkung der Cadaverbasen anführt, dass dieselben anfangs Schwächung der Herzaction und Verlangsamung der Herzschlagzahl, dann Abnahme der allgemeinen Sensibilität und Moetilität herbeiführen, in grösserer Menge angewendet, auch eine Veränderung des Herzrhythmus und eine Verlängerung der Diastolen bedingen und gleichzeitig eine schwärzliche Farbe des Blutes herbeiführen, mag für die meisten Substanzen dieser Art zutreffen, doch zeigen die von Selmi veranlassten Prüfungen verschiedener Ptomaïne durch Vella und Ciaccio, dass ein entgegengesetztes Verhalten des Herzens und ein systolischer Herzstillstand beim Frosche keineswegs zu den Ausnahmen gehört. Moriggia betont, dass in einelnen Fällen ein rasch vorübergehendes Stadium, in welchem Sensibilität und Motilität eine Steigerung erfahren, existirt, aber damit ist keineswegs das Bild der Vergiftung durch Ptomaïne erschöpfend gezeichnet, denn die verschiedensten Beobachtungen zeigen, dass Krämpfe und Mydriasis bei einzelnen Ptomaïnen das Gesammtbild der Vergiftung constituiren. Auf alle Fälle wird es also die Aufgabe des Experten sein, die physiologische Wirkung des von ihm in möglichster Reinheit abgeschiedenen Ptomaïns mit derjenigen des Alkaloïds zu vergleichen, mit welchem dasselbe die grösste chemische Analogie zeigt.[1] Dass man in dieser Weise werthvolle Anhaltspunkte in forensischen Fällen hat, ist durch verschiedene der von uns besprochenen Criminalprocesse in eclatanter Weise dargethan.

---

vollkommen gleich constituirt finden können, was natürlich nicht hindert, dass gewissen chemischen Reagentien gegenüber eine gewisse Gleichartigkeit existirt.

1) Das Unterlassen vollständiger Reinigung hat zweifelsohne die Resultate der Arbeiten von Moriggia beeinflusst, wonach unter den Symptomen der Cadaverbasen die Herzschwäche und Narcose prävalirt. Es ist das die Wirkung wässriger Extracte aus exhumirten Leichentheilen, welche möglicherweise die tetanisirende Wirkung sehr energisch wirkender Substanzen zu verdecken vermögen.

Wenn ich zum Schluss meiner Artikel über Ptomaïne noch einmal kurz auf die Verhältnisse zurückkomme, unter denen dieselben sich bilden, so geschieht dies, um zu constatiren, dass trotz der recht reichhaltigen Literatur und trotz der zahlreichen Beobachtungen unsere Kenntnisse sich erst sozusagen im frühesten Entwicklungsstadium befinden.

Dafür, dass sich Ptomaïne nicht bloss in begrabenen Leichnamen oder Wasserleichen, also unter möglichstem Ausschlusse des Sauerstoffs, bilden können, liegen eine Reihe von Beobachtungen vor. Insbesondere haben Brouardel und Boutmy wiederholt Ptomaïne in nicht exhumirten Leichen aufgefunden. Dass eine bestimmte Zeit bis zur Bildung jener basischen Stoffe nothwendig ist, liegt auf der Hand. Dass diese Zeit aber nicht sehr lang ist, beweist die Beobachtung der französischen Experten, wonach eine aufgethaute Leiche im Winter schon nach 8 Tagen ein Ptomaïn lieferte. Der späteste Termin, in welchem ein Ptomaïn constatirt wurde, war 18 Monate nach dem Tode bei einem von Brouardel und Boutmy untersuchten Leichname aus der Seine. Ob diese Base giftige Eigenschaft besass, geht aus dem Wortlaute der Mittheilung über die angestellten physiologischen Versuche nicht mit Deutlichkeit hervor. Wäre dies der Fall gewesen, so würden die älteren Angaben über die zeitlichen Grenzen der Bildung giftiger Fäulnissstoffe wenigstens für die Zersetzung bei völligem oder fast totalem Abschlusse der Luft eine bedeutende Erweiterung erfahren müssen. Nach Schweninger und Hemmer soll unter gewöhnlichen Verhältnissen faulende thierische Substanz in $7^1/_2$ Monaten keine giftigen Körper mehr liefern. Die Angabe von Moriggia, wonach sich giftige Stoffe noch in den Leichentheilen bei 80 Tage lang vergraben gewesenen Cadavern constatiren lassen, bezieht sich wohl nicht auf den Erdtermin dieses Vorkommens. In den bekannten Versuchen Rankes[1] fehlten bei mit Strychnin vergifteten Hunden durch Fäulniss entstandene giftige Stoffe nicht, nachdem dieselben sieben, ja 11 Monate begraben waren. Ranke bemerkt sogar, dass bei seinen Versuchen Extracte, welche aus sehr faulen Cadavern dargestellt wurden, bei Fröschen eine ermüdende und betäubende, auch die Herzthätigkeit schwächende und verlangsamende Wirkung hervorbrachten, wodurch die Action des Strychnins hintergehalten und theilweise verdeckt wurde.

---

1) Arch. f. path. Anat. LXXV.

Eine bestimmte Beziehung der Todesursache zur Bildung der Ptomaïne überhaupt und einzelner Ptomaïne insbesondere geht aus den bis jetzt vorliegenden Beobachtungen nicht mit Sicherheit hervor, wenn wir von der Entstehung arsenhaltiger Cadaverbasen absehen. Auffallend bleibt es immer, dass sehr häufig die Leichname mit arseniger Säure Vergifteter das Untersuchungsobject bildeten, aus denen ein Ptomaïn dargestellt wurde. Mehrere Beobachtungen von Selmi einerseits und Brouardel und Boutmy andererseits, ferner solche von Otto, Liebermann und van Gelder, beziehen sich auf Arsenleichen. Dass auch andere Gifte neben Ptomaïnen in Leichen vorkommen können, beweisen nicht allein die Versuche von Ranke an Hunden, welche mit Strychnin vergiftet waren; auch Brouardel und Boutmy fanden Ptomaïne in einem Vergiftungsfalle mit Strychnin und in einem anderen mit Aconitin neben diesen Pflanzenbasen. In einem Falle angeblicher Blausäurevergiftung, in welchen die beiden französischen Experten ein Ptomaïn auffanden, gelang der Nachweis der Cyanwasserstoffsäure nicht. In Leichen an Asphyxie durch Kohlendunst oder Schwefelwasserstoff Verstorbener trafen Brouardel und Boutmy wiederholt Cadaveralkaloïde. Dass eins derselben mit dem Ptomaïne aus dem Leichname des an Blausäurevergiftung zu Grunde Gegangenen chemisch und physiologisch identisch war, wurde bereits hervorgehoben und dient als Beweis dafür, dass das nämliche Ptomaïn auch unter sehr verschiedenen Verhältnissen sich entwickeln kann.

Beiträge zur Kenntniss pharmaceutisch wichtiger Gewächse.

Von Arthur Meyer,
Assistent am pharmaceut. Institut der Universität Strassburg.

V. Ueber Gentiana lutea und ihre nächsten Verwandten.

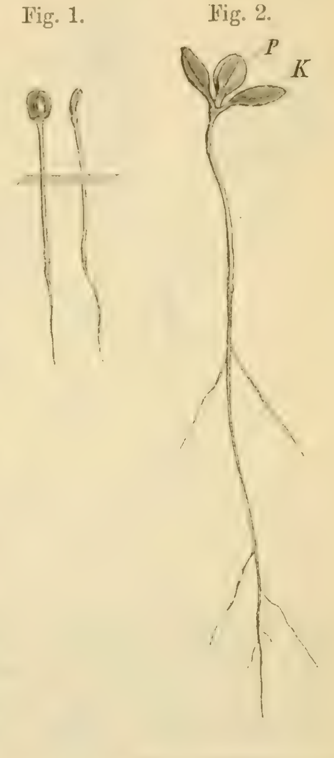
(Eine von der naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Strassburg mit dem Preise gekrönte Abhandlung.)

Gentiana lutea.

Biologie und Morphologie.

Wenn man die Samen von Gentiana lutea im Herbste sofort nach ihrer Reife in den Boden bringt, keimen dieselben im nächsten

Frühjahre gewöhnlich ziemlich ungleichmässig. Ich säete z. B. am 15. October eine grössere Menge Samen aus, erhielt am 1. März das erste Keimpflänzchen und konnte bis Ende Mai noch neue Keimungen beobachten.

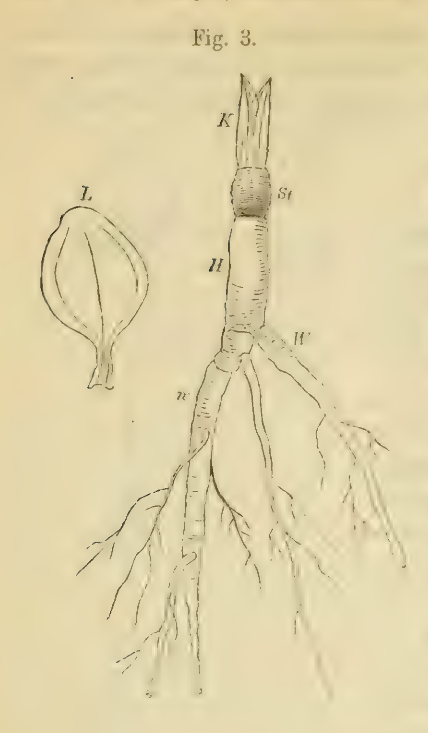


Das sich streckende hypocotyle Glied der Keimpflänzchen — Fig. 1 — drängt die von der zweischneidigen Samenschale geschützten Cotyledonen bald senkrecht durch den Boden hindurch, und erst, nachdem die letztern über die Erde gehoben sind, streifen sie die Hülle ab.

Etwa eine gleiche Grösse wie die mit einer sehr kurzen Scheide versehenen, ovalen Keimblättchen erreichen die beiden Primordialblätter, welche opponirt und mit den Keimblättern gekreuzt stehen, erst nach vier Wochen — Fig. 2. — Zugleich brechen nach dieser Zeit in der Medianebene der Cotyledonen aus der Keimwurzel die ersten Seitenwurzeln hervor, deren Zahl ungefähr auf 7 steigt, bis der zweite Laubblattwirbel deutlich sichtbar wird, aber im Laufe des nächsten Jahres bedeutend anwächst, während zugleich das hypocotyle Glied und die epicotyle Achse gleichmässig an Dicke zunimmt. Im Laufe des zweiten Frühlings verdickt sich gewöhnlich eine am Ende des hypocotylen Gliedes stehende Seitenwurzel besonders stark und überholt dann im Wachsthum meist die Hauptwurzel. Fig. 3 stellt eine Pflanze dar, welche im März gekeimt hatte und im Juni aus dem Boden genommen worden war. *H* ist das hypocotyle Glied, *st* der epicotyle Stammtheil, an welchem sich etwa 14 Blattnarben befinden. Die Pflanze ist im Topfe gezogen und deshalb relativ klein; im Freien erlangen die Exemplare die doppelte Grösse, legen aber keine grössere Zahl von Blättern an.

Die Hauptwurzel der Pflanze geht nun bald zu Grunde, da sie durch die sich besonders kräftig ausbildende Nebenwurzel entbehr-

Fig. 3.



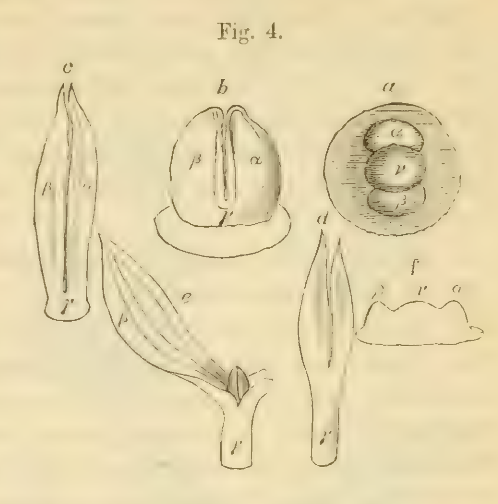
lich und beeinträchtigt wird. Später bildet auch die Achse Nebenwurzeln, und dann verdickt sich oft eins dieser den assimilirenden Blättern näher stehenden Organe und wächst wiederum besonders schnell heran, so dass es bald die Dicke des über ihm befindlichen Achsenstückes erreicht, während das darunter stehende Stammstück und die älteren Wurzeln absterben oder wenigstens nur wenig an Grösse zunehmen und dann häufig wie Anhängsel der dicken Wurzeln und Achse aussehen. Bei alten Pflanzen findet man deshalb nicht selten kurze Rhizome mit einer mächtigen Wurzel, die als directe Fortsetzung des Achsenstückes erscheint, in Wahrheit aber nur eine besonders geförderte Nebenwurzel ist. Die Nebenwurzeln besitzen eine gelblichweisse Farbe, sind im oberen Theile querrunzelig, sonst völlig glatt und nur an der Spitze reichlich mit dünnen Seitenwurzeln besetzt. Alte Exemplare werden 6 Ctm. dick und erreichen eine Länge von 1 Meter und darüber. Diese erheblichen Dimensionen des Organes erscheinen nicht auffallend, wenn man bedenkt, dass dasselbe als Reservestoffbehälter dient und keine Stärke, sondern neben wenig Oel hauptsächlich eine Zuckerlösung enthält, welche viel Raum zur Magazinirung braucht. Die Runzeln im oberen Theile der Wurzel rühren von der Contraction der letzteren her, welche unbedingt stattfinden muss, da der Stamm der Pflanze jährlich 0,5 — 1 Ctm. an Länge zunimmt und normaler Weise niemals über die Erde tritt.

Im Laufe der ersten Jahre producirt die Terminalknospe der Pflanze jährlich etwa 6 Laubblätter mit kurzer Scheide, kurzem Stiele und breit eiförmiger, dreinerviger Lamina. Die Knospe bleibt auch während des Winters offen, und die Ent-

wickelung der Blätter geht dabei immer in derselben Weise und etwa folgendermaassen vor sich.

An dem Vegetationspunkte entstehen opponirt zwei Gewebehöcker — Fig. 4 *a* α u. β — diese umwachsen den centralen Vegetationspunkt — *v* — mehr und mehr und stellen in einem späteren Stadium zwei Blättchen dar, welche aus einem niedrigen, den beiden Blättern gemeinsamen Blattgrunde und zwei relativ grossen Spreitenanlagen bestehen — Fig. 4 *b*. — (relativ stark vergrössert). Die Spreitenanlagen entwickeln sich nun zuerst ziemlich rasch, während der Blattgrund anfangs in der Ausbildung zurückbleibt — Fig. 4 *c*. — dann tritt eine Periode ein, wo die Spreiten sehr langsam wachsen und der Blattgrund — γ — sich zu einer längeren geschlossenen Scheide streckt — 4, *d*. — Während der Bildung der Scheide hat sich die Spreite nur wenig vergrössert, und es ist wohl auch, wenn die Entwickelung recht vollkommen ist, schon ein kurzer Stiel zwischen Blattgrund und Spreite eingeschaltet worden — Fig. 4, *e*. —

Fig. 4.



Im Laufe der Jahre bilden die successiven Laubblätter immer längere Scheiden und Blattstiele; es tritt auch mehr und mehr eine strenge Periodicität in der Ausbildung der Blätter ein, indem jetzt innerhalb eines Frühjahres und Sommers eine limitirte Anzahl von Blättern zur Ausbildung gelangt, während die von der Basis des innersten entwickelten Laubblattes eingeschlossenen Blattanlagen lange auf einer sehr niederen Stufe stehen bleiben und so überwinternd im nächsten Frühjahr in annähernd bestimmter Zahl von weiter innen stehenden, schnell zur kräftigen Entwickelung gelangten Blättern durchbrochen werden.

Die durchbrochenen Blattanlagen erscheinen dann als Scheidenblätter, und wir haben hier ein schönes Beispiel von im Laufe der

ontogenetischen Entwickelung einer Pflanze, durch Hemmung der vollkommenen Ausbildung der Blätter entstehenden Scheidenblättern. (Siehe 8.)[1] Innerhalb zehn Jahren ist die Länge der Blattscheiden etwa auf 12 Ctm. gestiegen und die Zahl der Blatthauptnerven auf 5—7. Wenn die Zahl der jährlich entfalteten Laubblätter auf 12 bis 15 angewachsen ist, ist die Pflanze auf der Höhe ihrer vegetativen Entwickelung angelangt; zur Blüthe kommt sie frühestens nach zehn Jahren, häufig erst im zwanzigsten Jahre nach der Keimung.

An noch nicht blühenden, etwa 10jährigen Pflanzen beobachtet man im Herbste etwa folgendes.

Die Spitze der wachsenden Achse ist fast vollständig flach, nach dem Vegetationspunkte zu etwas eingesenkt — Fig. 6, — und da die Blätter ganz dicht übereinander stehen, so erheben sich die Blattinsertionslinien in verticaler Richtung wenig übereinander. Der Blattgrund der 3—4 vorhandenen Blattpaare hat sich zu einer oft 10 Ctm. langen, geschlossenen Scheide gestreckt. Die Scheide des äusseren Blattpaares umhüllt die des nächst inneren stets ganz dicht, die des innersten Blattes ist so zusammengedrückt — Fig. 5, *Ab*, — dass nur ein enger Canal in ihrer Mitte frei bleibt — Fig. 5, *As*. — Der Basaltheil der Scheide ist erweitert — Fig. 5, *Az*, — und die Theile der Scheiden, welche die Knospe einschliessen, setzen so gleichsam eine kleine Zwiebel zusammen. Die Blattbasen dienen durchaus nicht als Reservestoffbehälter; sie schützen die innere Knospe, von der wir sogleich reden werden, bis weit in den Winter hinein, da sie sehr langsam zerstört werden und beim Eintrocknen sich auch die Oeffnung *s* — Fig. 5 *A* — schliesst.

Halbirt man die Zwiebel durch einen Längsschnitt, so findet man, dass die Blattbasen eine vierkantige Knospe — Fig. 6, *k* — Fig. 5, *B* — umhüllen.

Die äussersten Blätter dieser Knospe sind dadurch ausgezeichnet, dass ihr Blattgrund — Fig. 5 *B*, *s* — relativ stark entwickelt ist, während die Laminaranlagen — Fig. 5 *B*, *sp* — sehr kurz erscheinen, wodurch diese Blätter sehr geeignet sind, den successive weiter innen liegenden Blattanlagen als Schutz zu dienen, deren Blatt-

1) Die eingeklammerten Zahlen beziehen sich auf das am Ende gegebene Literaturverzeichniss.

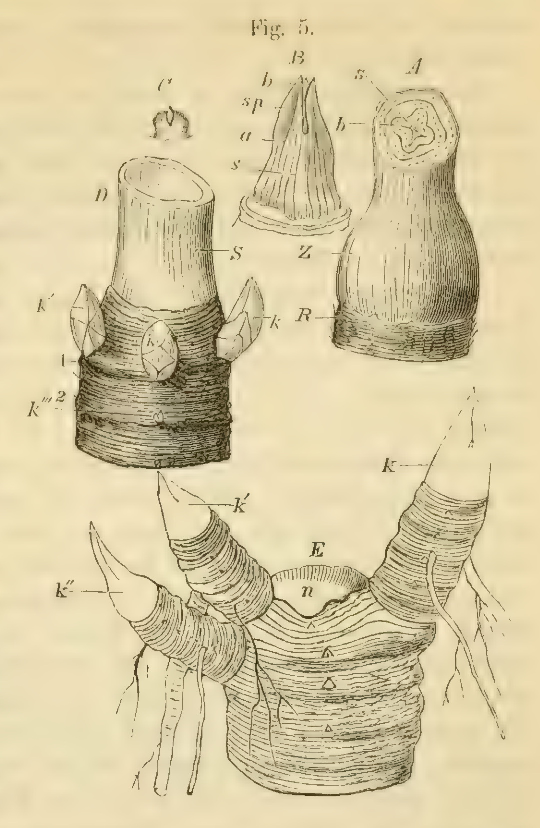


Fig. 5.

grund successive kürzer, deren Lamina successive länger entwickelt erscheint.

Man findet also im Grunde dasselbe Verhalten, wie bei den vorher beschriebenen jungen Pflänzchen, was sofort klar wird, wenn man den Blattgrund des in Fig. 4, *d* abgebildeten Blattes mit dem des in Fig. 4, *c* dargestellten vergleicht.

Wie schon gesagt, stehen die Blätter in zweigliedrigen decussirten Wirteln. Nur in den Achseln der vier ersten Blattpaaranlagen findet man gewöhnlich Knöspchen angelegt, und auch von diesen verkümmert meist eins oder das andere. Am kräftigsten entwickeln sich später die Knospen des dritt- und viertinnern Blattwirtels, vielleicht schon deshalb, weil sie von der Winterkälte am wenigsten zu leiden haben, und nur diese kräftigsten Knöspchen bleiben in der Regel erhalten, wenn die Blätter abgestossen werden. Die Knöspchen — Fig. 5, *C* — sind in der Richtung ihrer Mediane zusammengedrückt, an den grössten sind schon zwei bis drei Paar Blattanlagen erkennbar, die kleinsten zeigen nur die Anlagen der zwei ersten lateral stehenden Blätter.

Die ausdauernden Knöspchen der inneren Blattwirtel bleiben 5—15 Jahre erhalten, ohne sich erheblich weiter zu entwickeln, so lange die Terminalknospe der Achse vegetirt. Nur in äusserst seltenen Fällen wächst eine Knospe zu einem Seitenaste des Rhizomes aus und erreicht dann bald die Stärke der Mut-

terachse, so dass derartige Exemplare scheinbar dichotom verzweigt sind.

In der Regel, also, baut sich aus den verschiedenen Jahresproductionen des Vegetationspunktes ein einfaches, vertikal wachsendes Rhizom auf, welches durch die dicht aufeinander folgenden Insertionsstellen der Blätter fein geringelt erscheint und in regelmässig und 90° von einander entfernten Längsreihen die Knöspchen — Fig. 5, *D k* — trägt.

Die feinen Insertionsstellen der Blätter findet man im oberen Theile dieses Rhizoms mit den Resten der Blattspurbündel besetzt. Am Ende einer jeden Jahresproduction bezeichnet ein etwas hervortretender Ring — Fig. 5, *D* 1 u. 2 — die Stelle, an welchen die am längsten bleibenden Herbstblätter sassen. Die durch die Insertionsfläche der Blätter hervorgerufene Ringelung des Rhizoms schwindet an alten Rhizomstücken völlig, indem sie durch das Dickenwachsthum desselben verwischt wird, dafür aber tritt, wie es scheint, hervorgerufen durch die Contraction des Rhizoms, eine secundäre Ringelung auf, und dann, wo auch die Knöspchen absterben, ist das Rhizom äusserlich nicht von der Wurzel zu unterscheiden. Die Länge der Rhizome würde, da das Alter der Pflanze, wie wir sahen, ehe sie zur Blüthe kommt, ein recht bedeutendes wird, eine recht erhebliche werden, wenn nicht die schon erwähnte Erscheinung der Entstehung einzelner dicker, rhizomständiger Seitenwurzeln, unterhalb deren das Rhizom im Wachsthum zurückbleibt und meist bald abstirbt, der Verlängerung entgegenwirkte. Man findet so meist nur 7—10 Ctm. lange Rhizomstücke.

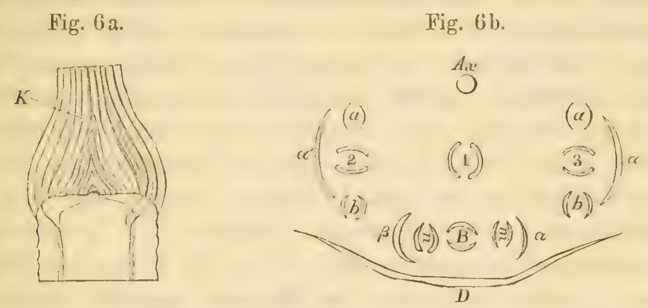
Ist die Pflanze blühreif, so treibt sie einen etwa 50 Ctm. langen terminalen Blüthenschaft, welcher an der Basis von den Scheiden einiger Laubblätter umhüllt ist und selbst noch einige, durch 8—15 Ctm. lange Internoden getrennte, sterile, sitzende Laubblätter trägt.

Die Glieder der oberen Blattwirtel sind nach der Basis so verwachsen, dass sie kleine Näpfe bilden, in denen sich bei Regenzeiten etwas Wasser sammeln kann. Man hat diesem Umstande eine Zweckmässigkeitsdeutung gegeben (Siehe 3, pag. 19), die mir ohne jeden Halt zu sein scheint, da ich bei heiterem Wetter niemals Wasser in den Blatttuten fand, dasselbe also jedenfalls nur sehr kurze Zeit von Wirkung sein könnte. Nach den sterilen Laubblattwirteln folgen an dem Blüthenschafte, in den Achseln von etwa

5 successive kleiner werdenden Blattpaaren die Partialblüthenstände des mit einer Gipfelblüthe abschliessenden Gesammtblüthenstandes. Die Partialinflorescenzen, von denen 5 — 6 Paar vorhanden sind, erscheinen in dem regelmässigsten Falle als doppelte Dichasien mit einem serialen, dichasial verzweigten Beisprosse.

Das Diagramm (in welchem nur die Carpiden der Blüthen gezeichnet sind, und zwar in der Stellung, in welcher sie in einem concreten Falle auftraten) eines solchen Partialblüthenstandes gestaltet sich wie Fig. 6.

Fig. 6a. Fig. 6b.



Ax ist der Blüthenschaft, *D* ist das Deckblatt der Partialinflorescenz; mit 1 ist die Terminalblüthe des Hauptdichasium bezeichnet, *α* und *α'* sind die beiden Vorblätter von Blüthe 1, aus deren Achseln die Blüthen 2 und 3 entspringen, welche noch zwei in etwas verschiedener Höhe inserirte Vorblätter tragen, in deren Achsel je eine Blüthe steht. Dabei ist noch zu bemerken, dass, wie auch in der Figur angedeutet ist, die am höchsten an den secundären Achsen inserirten Blüthen, also *b* und *n*, die am meisten geförderten sind. Häufig verkümmern sogar die Blüthen *a* und *m* vollständig.

Während an allen vegetativen Sprossen die Blätter stets höchst regelmässig in zweigliedrigen decussirten Wirteln standen, hört diese Regelmässigkeit an den äussersten, die Fructificationsorgane tragenden Sprossenden auf, macht sogar einer auffallenden Unregelmässigkeit Platz, die schon an der wechselnden Zahl der Zähne (2 — 6) des gespaltenen, scheidenförmigen Kelches hervortritt. Auch die Zahl der lanzettlichen, gelben Petalen variirt zwischen 5 — 7. Regelmässiger ist die Zahl ,5, der extrorsen Antheren und der Carpiden, 2, doch kommen auch 3, selten 4 Carpiden (siehe auch 1, pag. 249) vor und die Terminalblüthe zeigt nicht selten innerhalb

der Carpiden an einer Verlängerung der Achse eine Reihe von rudimentären seitlichen Organen.

Die Blüthen sondern an der Basis des Fruchtknotens Nectar ab, der von Insecten eifrig gesucht wird; trotzdem scheint Selbstbefruchtung der Blüthen sehr häufig einzutreten. (Siehe auch 2 pag. 330.)

Unterhalb der Basis des Blüthenschaftes wachsen nun während der Blüthenentfaltung 2—5 der kräftigsten Knöspchen des jetzt etwa 15—25 mm. dicken Rhizomgipfels heran, so dass sie im Herbste etwa eine Länge von 5—10 mm. erreicht haben — Fig. 5 *Dk*, *k'*, *k''*. — Dieselben sind aussen von rudimentären, häutigen, meist braun gewordenen Blättern umhüllt; nach innen zu behalten die Blattanlagen mehr und mehr das normale Aussehen junger Blätter. Im Frühjahre wachsen diese Knospen dann zu Seitenästen aus, die sich im wesentlichen wie das primäre Rhizom verhalten und erst nach 4—20 Jahren zur Blüthe kommen. Fig. 5, *E k*, *k''*, *k'* stellt fünf- bis sechsjährige Seitenzweige dar; *n* ist die Narbe des Blüthenschaftes. An den Seitenästen des Rhizomes entstehen später auch Nebenwurzeln, von denen eine oder einige sich besonders verdicken, wenn der Mutterstock ein hohes Alter erreicht. Stirbt die Mutterachse ab, so erfolgt eine Trennung der Stöcke, jedoch tritt diese Art der Vermehrung nur äusserst selten ein und ist deshalb, gegenüber der reichlichen Fortpflanzung durch Samen, ohne jede hervortretende Bedeutung für die Pflanze.

Anatomie der Keimpflanze und der weiter entwickelten Axentheile.

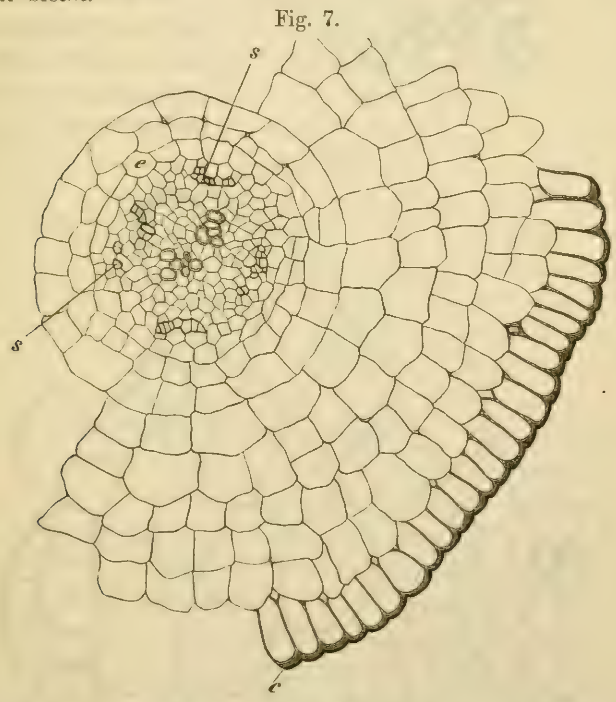
Anatomie der Keimpflanze.

Aus dem kurzen Stiele eines jeden Keimblattes — Fig. 2, *k* — tritt ein Gefässbündel in das hypocotyle Glied ein. Der Gefässtheil dieses Bündels besteht aus 6 bis 7 Spiraltracheen; die wenigen Siebröhren des Siebtheiles liegen mehr am Rande des Bündels und sind durch zartes Parenchym von den Gefässen geschieden. An der Innenseite des Bündels, also der Seite, welche der Blattoberseite zugekehrt ist, sieht man meist ein oder zwei Zellen mit stärker lichtbrechenden Wänden, die von dem Gefässtheile durch eine einzige Zellreihe getrennt werden und sich direct an das Parenchym des Stieles verfolgen lassen. Ich sah sie nie in das hypocotyle Glied tiefer

eintreten. Ihrem Aussehen nach sind es Siebröhren, und man kann, wenn man diese sehr zarten Elemente als solche anerkennt, die Bündel des Cotyledonarstieles schon bicollateral nennen, während die Cotyledonarspurbündel im hypocotylen Gliede nur collatoral sind.

Die beiden Gefässstränge dieser bei ihrem Eintritte einfach collateral erscheinenden Spurbündel laufen nun im Cotyledonarknoten unter ziemlich spitzem Winkel zusammen und treten im hypocotylen Gliede dicht aneinder, nur durch eine einfache Zellschicht getrennt. Die Drehung der Bündelelemente erfolgt schon beim Eintritte in das hypocotyle Glied, ist aber erst in der Mitte desselben vollendet. Sie ist schwer zu verfolgen, da die Weite der Elemente sehr wechselt und auch die Zahl der Elemente auf dem Verlaufe nicht ganz constant bleibt.

Fig. 7.



Der Siebstrang tritt dicht in die Nähe des Pericambium — Fig. 7, *s* — indem seine Siebröhren sich hier in einem Halbkreise ausbreiten und Parenchymzellen zwischen sie treten. Die einzelnen Portionen dei Siebstränge nähern sich dann im weiteren Verlaufe in der Weise einander, dass etwa im Ende des oberen Drittels des hypocotylen

Gliedes nur noch zwei Portionen rechts und links von jedem Gefässtheile liegen, also 4 Siebstränge symmetrisch um die 2 Gefässtheile gruppirt sind. — Fig. 7. — Nun nähern sich die beiden auf derselben Seite der Gefässstrangmediane liegenden Siebportionen einander mehr und mehr, so dass in der Mitte des hypocotylen Gliedes die Vereinigung erfolgt und dann auf jeder Seite der Mediane nur noch ein Siebstrang erscheint — Fig. 8. — Es ist so aus den collateralen Bündeln in normaler Weise ein radiales diarches Bündel entstanden.

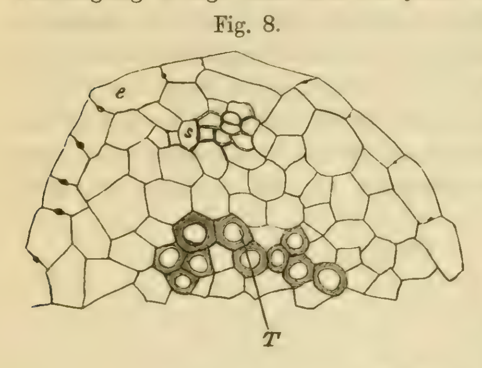


Fig. 8.

Von der Mitte des hypocotylen Gliedes an laufen die Sieb- und Tracheenstränge gerade hinab und schliessen sich an die

Fig. 9.

gleichwerthigen Elemente der Wurzel an. Da die Entwickelung der Gefässbündel vom Cotyledonarknoten aus im Blatte acropetal, im hypocotylen Gliede und der Wurzel basipetal (auf den Vegetationspunkt der Wurzel bezogen allerdings ebenfalls acropetal) vor sich geht, so findet man das diarche Wurzelbündel noch weniger entwickelt als das des hypocotylen Gliedes. Der Siebtheil der Wurzel besteht meist nur aus einer Siebröhre mit ihren Begleitern — Fig. 9, *s*, — wenn die Cotyledonen die Samenschale eben abgeworfen haben.

Der Tracheentheil des Wurzelbündels besteht nur aus einfachen Netztracheen, nie aus Spiralgefässen. Das radiale Wurzelbündel wird von einer sehr zarten inneren Endodermis eingeschlossen, deren Radialwände schon deutlich gewellt sind und auch meist die Punkterscheinung auf dem Querschnitte zeigen. Das zwischen ihr und der äusseren Endodermis liegende, in der Richtung der Wurzelachse gestreckte Parenchym zeigt auf dem Querschnitte isodiametrische Form und meist weite Intercellularinterstitien. Die äussere Endodermis scheint sich direct an die Epidermis des hypocotylen Gliedes anzuschliessen. Sie besitzt schon ringsum verkorkte Wände und ihre Radialwände sind deutlich gefaltet. Ihre Zellen sind, wie gewöhnlich, in der Richtung der Hauptachse gestreckt und etwa 10mal länger als breit. Da die Epidermis des hypocotylen Gliedes mit der äusseren Endodermis der Wurzel zusammenhängt, so ist es leicht erklärlich, dass auch noch einige Epidermiszellen der Wurzel gleichsam über die Grenze treten und die Epidermis des hypocotylen Gliedes überlagern. Man findet auf passenden Querschnitten — Fig. 9. — oft ganz vereinzelte Wurzelepidermiszellen — *e* — gleichsam der Epidermis anhängend. Die Elemente der Epidermis der Keimwurzel gleichen denen der jungen Seitenwurzeln fast völlig und verweise ich bezüglich ihrer näheren Beschreibung auf das, was ich weiter unten über die letzteren gesagt habe. Auch über den Bau der anderen Elemente der Keimwurzel bitte ich die Beschreibung der Entwickelung und des Baues der Nebenwurzeln, welche mit der Keimwurzel fast völlig übereinstimmen, nur von vorne herein etwas derber construirt sind, zu vergleichen.

Der Tracheenstrang des Gefässbündels des hypocotylen Gliedes besteht nur aus Spiral- und Ringtracheen, niemals aus Netztracheen. Die innere Endodermis, welche die Gefässtheile und das sie umge-

32*

bende zarte Parenchym einschliesst, gleicht genau der inneren Wurzelendodermis. Sie wird umgeben von 4 — 6 Lagen in der Richtung der Längsachse des Organes gestreckter Zellen, die oft viereckig auf dem Querschnitte erscheinen und ohne Intercellularräumen aneinander schliessen, oft sich auch verhalten wie das Rindenparenchym der Wurzel.

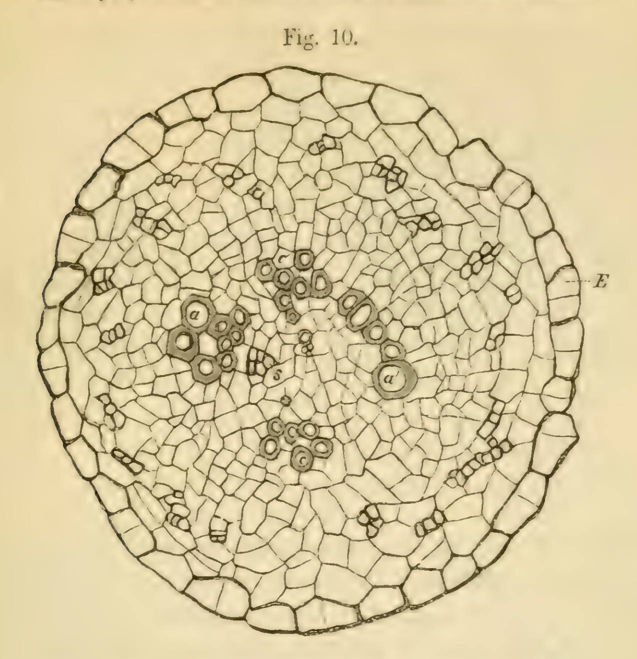
Die Epidermis des hypocotylen Gliedes besteht aus Zellen, die im Querschnitte etwas radial gestreckt erscheinen, deren Wände aus reiner Cellulose bestehen und deren Aussenwand von einer zarten Cuticula überzogen ist, die nicht in die Radialwände der Zellen eindringt.

Anatomie des hypocotylen Gliedes und des Stammes nach der Entwickelung der Primordialblätter.

Mit der Entwickelung der bei Entfaltung der Cotyledonen noch sehr kleinen Anlagen der ersten beiden Laubblätter bilden sich auch die diesen angehörenden Gefässbündel im Stamme aus. Es werden dort, vom Blattknoten aus, in basipetaler Richtung 3 Gefässbündel angelegt. Ist das erste Laubblatt ziemlich ausgebildet und beginnt das zweite seine Entwickelung eben, so findet man das centrale Parenchym des Stammes in lebhafter Theilung begriffen und darin schon den aus dem bicollateralen Gefässbündel des medianen Blattnerven eintretenden oberen Siebstrang (siehe Fig. 11), wenn auch sehr zart, entwickelt. Die normalen Siebtheile der bicollateralen Blattspurbündel und die der Cotyledonen erscheinen durch über dem trachealen Theil eintretende Cambiumbildung und durch das Wachsthum des zwischenliegenden Parenchym sehr weit von dem Gefässtheile der Bündel weggeschoben und in gleichmässigen Abständen auf dem Querschnitte vertheilt. Der Tracheentheil der beiden medianen Blattspurbündel ist stark entwickelt, stärker als der der Cotyledonen, und die vier lateralen Stränge treten nur in Form eines einzelnen Gefässes auf, welches weniger weit hinab ausgebildet ist.

Im oberen Drittel des hypocotylen Gliedes verlaufen die vier Tracheenstränge — Fig. 10, *a* und *c* — durch mehrere Zelllagen getrennt von einander hinab. Die Mittellinie des Tracheenstranges der medianen Blattspurbündel — *a* und *a'* — steht dabei senkrecht auf der der beiden Gefässstränge der Cotyledonarbündel — *c* —. Nach der Wurzel zu treten alle Tracheen nach und nach immer

Fig. 10.



näher zusammen und legen sich zuletzt an das Tracheensystem des diarchen Wurzelbündels an.

Anatomie der Axe nach der Anlage weiterer Blätter.

Sind die Primordialblätter völlig entwickelt, so ist auch die Ausbildung eines vollkommen geschlossenen Cambiumcylinders, der bis dicht unter den Vegetationspunkt zu verfolgen ist, vollendet, und nun werden Tracheen und Siebröhren der Blattspuren der äusserst dicht übereinander stehenden Blätter so weit von einander getrennt, und die gleichnamigen Elemente einer Spur treten so weit auseinander, dass von einem Gefässbündelverlauf nicht mehr geredet werden, und man nur den Anschluss zwischen den Holz- und Bast-Elementen des Stammes und der Blätter ins Auge fassen kann.

Die aus jedem Blatte der jungen Pflanze eintretende Spur hat eine Weite von 160° und besteht aus drei bicollateralen Gefässbündeln, von denen eins — Fig. 11 — abgebildet ist. Die äusseren Siebstränge (die nach der Blattunterseite zu gelegenen — *s* Fig. 11 —) bilden sich zuerst aus und treten bald von dem Gefässstrange weg, indem sie ziemlich dicht an der Peripherie der Rinde im Stamme

Fig. 11.

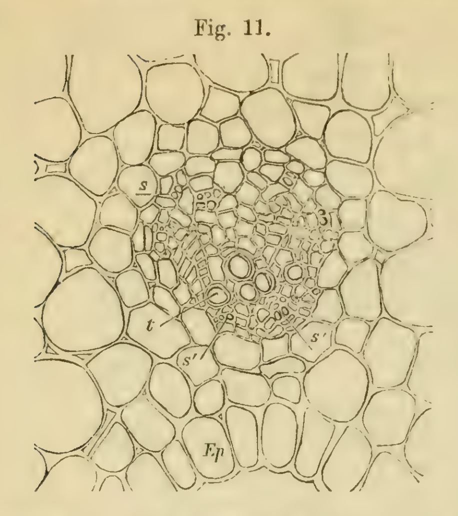
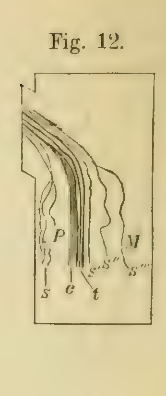


Fig. 12.



hinablaufen. In der Fig. 12 bedeuten die mit *s* bezeichneten Linien diese äusseren Siebstränge. Die inneren Siebröhrenstränge der Blattspurbündel — Fig. 11 u. 12 *s'* u. *s''* — begleiten die gerade in den Stamm, dicht innerhalb des Cambiumcylinders hinabsteigenden Tracheen theilweise — *s'* —, theilweise biegen sie aber auch plötzlich, oft fast horizontal nach dem Marke aus und laufen dort in unregelmässigen Wellenlinien abwärts — Fig. 12, *s''* —.

Die Zahl der in den Stamm eintretenden Blattspurbündel nimmt mit der allmählich bis auf 180° anwachsenden Weite der Blattspuren der in späteren Lebensjahren der Pflanze auftretenden Blätter zu, während zugleich der Stamm durch die Thätigkeit des Cambiums mehr und mehr in die Dicke wächst, indem für jedes neue Blatt eine Siebröhren und Tracheen einschliessende Zone im Innern und eine Siebröhren einschliessende Gewebezone ausserhalb des Cambiumkreises gebildet wird.

Bei blühreifen Pflanzen sieht man 12 Blattspurbündel fast horizontal aus der Blattbasis in den Stamm eintreten und in äusserst kurzer Entfernung an der Eintrittstelle ihrer Elemente in den Holz- und Basttheil einordnen. Der nähere anatomische Bau des fleischigen Stammes des blühreifen Rhizomes soll hier nicht eingehend beschrieben werden, weil er in den meisten Stücken dem der Wurzel gleicht, welcher auf weiter unten genau besprochen wird. Nur folgendes sei noch darüber gesagt. Ausser durch die auf jedem Längs- und Querschnitte hervortretenden Längsschnitte der horizontal

eintretenden Blattspurbündel erhält der Stamm noch durch das zuletzt stark ausgebildete, lakunöse, von Siebsträngen reichlich durchzogene Mark eine etwas andere Physiognomie als die Wurzel. Markstrahlen, d. h. radial verlaufende Züge in radialer Richtung gestreckter Zellen, fehlen dem Stamme wie der Wurzel. Die Tracheen stehen etwas dichter gedrängt als in der Wurzel; der für sie disponible Raum ist ja auch einestheils durch die quer verlaufenden Blattspurbündel, anderntheils durch das Mark sehr beengt. Die Siebbündel der Rinde sind stärker entwickelt als bei der Wurzel und enthalten eine relativ grosse Anzahl der collenchymatischen Stützzellen; die Siebstränge im Holze verhalten sich wie bei der Wurzel.

Anatomie des Blüthenschaftes.

Der theilweise hohle Blüthenschaft, mit dessen Erzeugung der Vegetationspunkt des Rhizoms seine Existenz aufgiebt, bildet, wie wir sahen, langgestreckte Internodien, an denen nun selbstverständlich eine Epidermis entwickelt ist, die dem Rhizome wegen des Fehlens der Internodien abging. Unter der Epidermis finden wir auf dem Querschnitte durch den Blüthenschaft eine collenchymatische Hypodermschicht, dann etwa 8—10 Zelllagen dünnwandigen, lakunösen Parenchyms und schliesslich eine scharf begrenzte Ringzone kleinzelligen Bastes, in dem die Siebbündel sehr dicht gedrängt neben einander liegen.

Eben so breit wie die Bastzone folgt nun weiter nach innen zu ein scharf begrenzter Ring regelmässig radial geordneter, stark verholzter Faserzellen, an welche sich eine schmale, etwa 4 Elemente dicke Ringzone von Tracheen anschliesst, die, wie gewöhnlich, auf der Innenseite Spiralfasertracheen führt, während sich aussen Tüpfeltracheen befinden. An die Tracheenzone grenzen mit ihrer Basis reichlich Siebröhrenstränge enthaltende Keile eines aus relativ engen, gestreckten, verholzten Zellen bestehenden Gewebes, die in die Reste des grosszelligen Markes eingebettet liegen, welche durch ihre Verholzung der Obliteration entgangen sind. Zwischen den Markzellen finden sich vereinzelte Siebstränge eingestreut.

Wir sehen also im Blüthenschafte eine ähnliche Anordnung der Siebstränge wie im Rhizome, mit dem Unterschiede, dass die wasserleitenden Tracheen zu einer geschlossenen Ringzone angeordnet sind, welche keine Siebröhren führt, während beim Rhizome die Tracheen weit zerstreut und durch Siebbündel und Parenchym getrennt erschienen.

Die Peridermbildung an Keimpflanze und älteren Axentheilen.

Befindet sich die Keimpflanze in dem in Fig. 2 dargestellten Stadium ihrer Entwickelung, so zeigen, um es nochmals kurz zu wiederholen, die verkorkten und cuticularisirten Endodermen und

Fig. 13.

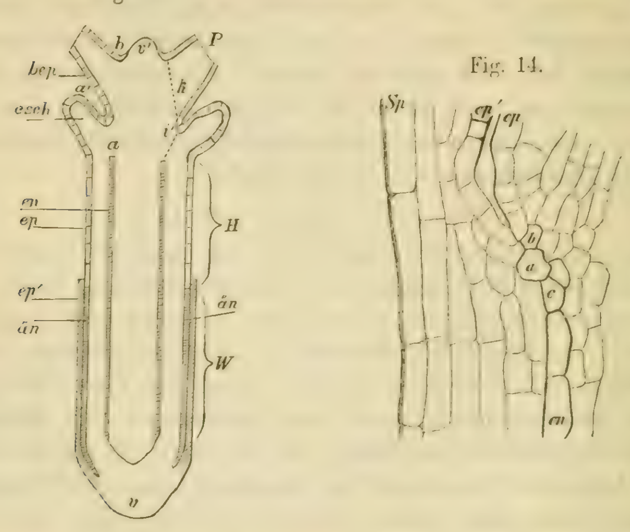


Fig. 14.

Epidermen die in Fig. 13 schematisch dargestellte Anordnung. Die Wurzel — Fig. 13, *W* — wird zu äusserst von der Epidermis *ep'* umhüllt, die noch etwas über die Epidermis des hypocotylen Gliedes — Fig. 13, *H* — hinübergreift. Direct innerhalb der Wurzelepidermis verläuft die äussere Endodermis — *än* —, die sich an die Epidermis des hypocotylen Gliedes — *ep* — anschliesst, die wieder mit der Epidermis der Blätter direct zusammenhängt. Beim Abfallen der Keimblätter, von denen in dem Schema nur die Scheide — *esch* — angedeutet ist, da der dargestellte Längsschnitt durch die Mediane der Primordialblätter geführt zu denken ist, würde die ganze Partie zwischen der Endigung der inneren Endodermis und der Achsel der Keimblattscheide ohne eine schützende verkorkte Hülle sein. Eine solche schützende Zellschicht wird jedoch noch vor dem Abfallen der Keimblätter gebildet, indem die Elemente der zwischen *a* u. *a'* liegenden (in der Richtung von *i'* Fig. 13) Zellringes nachträglich verkorken.

In Fig. 14 erkennt man in *en* die innere Endodermis des hypocotylen Gliedes. *ep'* ist die Epidermis der Oberseite der Cotyle-

donarscheide, *ep* die Epidermis der Unterseite des Primordialblattes; *a*, *b*, *c* sind die drei nachträglich verkorkten Zellen. Ihre Umwandlung in Korkzellen scheint stets von der Epidermis aus in basipetaler Richtung vor sich zu gehen. Die Abstossung der primären Rinde ausserhalb der inneren Endodermis der Wurzel und des hypocotylen Gliedes erfolgt erst nach Ablauf des ersten Jahres, also ziemlich spät.

In ähnlicher Weise wie oben beschrieben bildet sich nun vor dem Abfallen der Primordialblätter eine einfache Schicht verkorkter Zellen, welche die Epidermiszellen der Keimblattachsel mit denen der Primordialblattachsel verbindet (à mit *b*, Fig. 13) und so auch die epicotyle Achse mit einer Hüllschicht versieht, die mit der innern Endodermis vom hypocotylen Gliede und von der Wurzel in Verbindung steht.

Es findet nun überhaupt auch ferner innerhalb der Peripherie der epicotylen Achse die Anlage einer einfachen verkorkten Trennungsschicht statt, welche in acropetaler Richtung fortschreitend Blatt für Blatt abschnürt und nach dem Abfallen der betreffenden Blätter den ersten Schutz des in der Regel unter der Erde bleibenden Rhizomes bildet.

Betrachten wir die Entwickelung dieser Schicht an der Knospe einer fast blühreifen Pflanze etwas näher, so finden wir folgendes: Etwa 5 — 10 Zellen von den Achseln der jüngeren, noch unentfalteten Blätter entfernt, bemerkt man, vorzüglich wenn man einen axilen Längsschnitt mit Chlorzinkjod behandelt, eine Zellreihe, deren Protoplasma körniger und dichter erscheint, die zur Verkorkung prädisponirte Zellschicht. Sie grenzt einestheils an das lockere Blattparenchym, anderntheils, nach innen zu, an einen Zug gestreckter, dicht aneinander gefügter Zellen, die Mutterzellen der hypodermalen Collenchymschicht. Dort, wo die Blätter völlig entfaltet sind, verkorken nun die Zellen der in Rede stehenden Schicht in a c r o p e t a l e r Folge.

In der Nähe der Blattwinkel ergreift die Verkorkung dabei auch eine grössere Anzahl von Zellen, durch welche die Verbindung der Blattepidermis mit der bei alten Pflanzen relativ weit innen liegenden, verkorkten Trennungsschicht hergestellt wird. Zugleich tritt auch um die Gefässbündel der Blätter eine Schicht verkorkter Zellen auf, welche diese etwa 10 Zellen weit umkleidet und sich ebenfalls an die Trennungsschicht anlegt. Etwa erst in der Ansatz-

fläche des fünften Blattes — von der Anfangsstelle der Verkorkung der Trennungsschicht an gerechnet — beginnt die Ausbildung eines Phellogens in der nächsten innerhalb der Trennungsschicht gelegenen Parenchymzelllage. Die Producte dieses Korkmeristems gleichen den bei der Wurzel beschriebenen Korkzellen völlig und umhüllen die älteren Theile des Rhizoms ausschliesslich.

(Fortsetzung im nächsten Heft.)

Natrium sulfuricum dilapsum.

Von Hermann Frickhinger, Apotheker in Nördlingen.

Jeder Praktiker glaubt die Erfahrung gemacht zu haben, dass die ausgebildeten grossen Krystalle des Natriumsulphats in warmer Luft leichter zerfallen, als jene kleinen (dem Bittersalze ähnlichen) Krystalle, welche durch gestörte Krystallisation hergestellt werden und jetzt ausschliesslich im Handel vorkommen.

Die zweite Auflage der deutschen Pharmacopoe (1882) verleiht dieser vermeintlichen Erfahrung Ausdruck, indem sie (S. 190) sagt: „Natrium sulfuricum, in crystalla minutiora (quae forma Magnesii sulfurici dicitur) redactum, ad Natrium sulfuricum siccum parandum haud idoneum est."

Nach meinen Erfahrungen ist diese geringere Tauglichkeit des klein krystallisirten Glaubersalzes zum Zerfallenlassen aber nur scheinbar.

Das verschiedene Verhalten der grossen und kleinen Krystalle beim Zerfallen fällt am meisten in die Augen, wenn man einerseits die wohl ausgebildeten grossen klinorhombischen Prismen des in Rede stehenden Salzes, andererseits die klein krystallisirten Nadeln zu vergleichenden Versuchen wählt. Weniger fällt der Unterschied auf, wenn man rasch krystallisirtes Glaubersalz (in derben Krusten) mit dem Verhalten des klein krystallisirten Salzes vergleicht.

Betrachtet man das verschiedene Verhalten im Zerfallen der grossen und der kleinen Krystalle näher, so findet man, dass eine verschiedene physikalische Beschaffenheit der Producte dabei die Hauptrolle spielt.

Lässt man schöne, grosse, ausgebildete Säulen des Salzes bei einer (Anfangs durchaus unüberschreitbaren) Luftwärme von 25° C.

in dünner Schichte auf schlechtem Wärmeleiter unter denselben Verhältnissen neben einer gleichen Menge kleiner Krystalle zerfallen, so geschieht die Gewichtsabnahme bei beiden Formen des Salzes ziemlich conform, doch etwas rascher bei den grossen Krystallen. Namentlich gegen das Ende des Entwässerns setzen die kleinen Krystalle mehr Widerstand entgegen, so dass sie erst einige Tage später als die grossen Krystalle wasserleer werden. Das von den grossen Krystallen zurückbleibende Salzpulver ist voluminös, schneeweiss und geht leichter durch das Haarsieb, als das Product aus den kleinen Krystallen. Die beiden Producte haben verschiededenes specifisches Gewicht. Ein Gefäss, welches von dem schneeweissen Pulver aus grossen Krystallen 100,0 Gramm fasst, unter gleichen Umständen mit dem sandähnlichen, mattweissen Pulver aus kleinen Krystallen angefüllt, hält 106,5 Gramm von diesem.

Dieses letztere ist und bleibt mehr krystallinisch, schwerer und ist niemals schneeartig zart. Will man es sieben, so bedarf es des vorhergehenden Zerreibens. Dabei leisten die kleinen Krystalle einen auffallenden Widerstand. Zuletzt hat man auf dem Haarsieb glasglänzende Krystalle mit spiegelnden Flächen vor sich, welche zwar durch die mechanische Gewalt des Zerreibens ihre Ecken eingebüsst haben, immer aber noch ganz anständige Krystalle sind, die unter der Lupe ihre klinorhombische Gestalt nicht verleugnen.

Man kann kaum glauben, dass diese Kryställchen nicht noch Krystallwasser enthalten, und dass sie nicht diesem die Wahrung ihrer ausgezeichneten krystallinischen Beschaffenheit verdanken sollen. Und doch sind sie wasserleer! Sie verlieren durch anhaltendes Glühen im Platintiegel bis zum anfangenden Schmelzen kaum $^1/_4$ Proc. Wasser. Dass also diese Kryställchen die Wahrung ihrer Gestalt einem rückständigen Wassergehalte verdanken, diese Vermuthung ist umsomehr ausgeschlossen, als auch die Gewichtsmenge der beim Zerfallen erhaltenen Kryställchen der aufgelegten Menge des klein krystallisirten Salzes stöchiometrisch entspricht (44,1 von 100 Theilen).

Jeder Krystall des Salzes, sei er gross oder klein, **wahrt** trotz des Wasserverlustes einen Kern seiner Individualität auf das Aeusserste und **kann** diese Individualität **trotz vollständigen Krystallwasserverlustes wahren.** Beim Glühen werden diese Krystallkerne — wenn ich sie so nennen darf — nur in sofern verändert, als sie ihre spiegelnden Flächen verlieren und

ein matteres Aussehen bekommen; aber sie verlieren dabei, wie schon erwähnt, kein Wasser, können auch keines verlieren, weil sie nach wochenlangem Verweilen an trockener durchziehender Luft zuerst bei 20° — 25° C., dann bei 30°, zuletzt bei 35° keines mehr enthalten. Langsam erhitzt knistern sie, verlieren den Glasglanz, werden emailartig undurchsichtig, behalten aber ihre klinorhombische Form bei. Nach längerem Erhitzen hört allmählich das Knistern auf, und endlich — in der Rothglut sintern sie zusammen.

So viel Krystalle aufgelegt wurden, **so viel Kerne** bleiben zurück. Von den **wenigen** grossen Krystallen bleiben **wenig** Kerne, welche unter dem Salzpulver verschwinden. Von den **Tausenden** kleiner Krystalle bleiben **ebensoviel tausend** Krystallkerne zurück, welche dem schwereren Producte ein ganz anderes Aussehen geben, das am besten mit dem Worte Krystallsand bezeichnet wird. Jeder Praktiker, der dem Processe des Zerfallens nicht mit der Wage in der Hand folgt, ist der Meinung, die Krystallkerne enthielten noch Wasser, und setzt, um die krystallinische Beschaffenheit zu beseitigen, das Autrocknen bei erhöhter Wärme fort. Aber vergebens: die Kryställchen geben ihre Individualität nicht auf, auch nach monatlichem Austrocknen nicht. Man wartet und wartet, aber sie zerfallen nicht weiter und ziehen sich den Ruf zu, dass sie sich zur Darstellung des wasserfreien Salzes nicht eignen. Dies ist aber nur dann wahr, wenn man als Product ein voluminöses schneeweisses Pulver verlangt. Wozu aber das?

Die neue Auflage der Pharmacopoe lässt zum künstlichen Karlsbader Salz das zerfallene Glaubersalz nehmen. Die Erfahrung, dass das zerfallene Natriumsulfat an der Luft, namentlich feuchter, wieder Wasser anzieht, erregt Bedenken. In der That backt das nach der neuen Pharmacopoe bereitete Karlsbader Salz alsbald zusammen, wenn es nicht wie ein hygroskopisches Salz aufbewahrt wird. Aber auch selbst dann wird das mit schneeweissem zerfallenen Natriumsulfat bereitete Karlsbader Salz bald unscheinbar. Dagegen bleibt das mit dem Krystallsand bereitete, welches nie eine schneeweisse Farbe hatte, ziemlich gleich im Aussehen.

Man kann wohl das zum Karlsbader Salz zu verwendende Kochsalz, ebenso das Kaliumsulfat und das zerfallene Natriumsulfat vor dem Mischen scharf trocknen, nicht aber das Natriumbicarbonat, ohne Verlust an Kohlensäure befürchten zu müssen.

Schon der Wassergehalt dieses scheint vom entwässerten Natriumsulfat in Anspruch genommen zu werden und ein Zusammenbacken einzuleiten, wozu dann noch die atmosphärische Feuchtigkeit das Ihrige beiträgt.

Wird das Salz übrigens in steinernen Töpfen an kühlem trockenen Orte aufbewahrt, so erfolgt das Zusammenbacken erst nach einiger Zeit und kann durch Zerreiben im erwärmten steinernen Mörser leicht beseitigt werden.

Es lag nahe, dass bei diesen Versuchen die Frage auftauchte, wie weit wohl das Anziehen von atmosphärischem Wasser durch das zerfallene Glaubersalz fortschreite. Die feuchte Luft des allzufeuchten Winters 1882/83 gab hinreichende Gelegenheit, diese Frage zu verfolgen. Krystallsand, erhalten durch Zerfallen von kleinkrystallisirtem Glaubersalz, wurde unzerrieben und zerrieben in lose bedeckten Papierkapseln dem Zutritt der feuchten Keller-Atmosphäre ausgesetzt.

50 g. hatten sich vermehrt

	beim Krystallsand	beim zerrieb. Krystallsand
nach 14 Tagen	auf 89,0 g.	auf 84,8 g.
nach weiteren 18 Tagen	- 109,8 -	- 108,0 -
- - 20 -	- 113,3 -	- 113,2 -

Das zusammengeballte Salz wurde nach jeder Wägung zerrieben, wobei es niemals eine feuchte Beschaffenheit zeigte.

Das zerfallene Glaubersalz hatte also im Verlaufe von 50—52 Tagen an feuchter Luft seine vollen 10 Moleküle Krystallwasser wieder angezogen!

Bei dieser Wasseranziehung ist das Volumen des zerfallenen Salzes sehr gewachsen:

Ein Gefäss, welches 79 g. zerfallenes wasserfreies Salz (aus kleinen Krystallen bereitet) fasst, hält von dem nicht zerriebenen Salze, welches durch 7 wöchentliche Aussetzung an feuchte Luft seinen ganzen Krystallwassergehalt wieder zurückgewonnen hatte, 45,6 g., hatte sich also um mehr als das $^{3}/_{4}$fache ausgedehnt.

Derselbe Versuch wurde mit dem zerriebenen Salze gemacht. Dasselbe hatte sich auf das Doppelte ausgedehnt.

Weit langsamer geht selbstverständlich das Anziehen des Krystallwassers durch das zerfallene Salz in einem Gefässe vor sich, welches den Zutritt der Feuchtigkeit nur von einer Seite gestattet.

In einer Porzellanschale, an gleich feuchtem Orte aufgestellt und lose mit Papier bedeckt, hatten sich 50 g. zerfallenes Glaubersalz nach 7 Wochen erst auf 80 g. vermehrt, und es bedurfte 16 wöchentlicher Aussetzung an feuchter Luft, bis sie ihre vollen 10 Moleküle Krystallwasser gefunden hatten.

Diese Erfahrungen reizten zu dem Versuche, den mit ihren 10 Molekülen Krystallwasser durch anhaltendes Aussetzen an feuchte Luft wieder versehenen Krystallen noch weiter Gelegenheit zu geben, Wasser anzuziehen. Der negative Erfolg war zwar vorauszusehen. Nach weiterem 5wöchentlichem Hinstellen an die stets gleich feuchte Atmosphäre hatte ihr Gewicht nicht zugenommen, obwohl sie äusserlich feuchter erschienen. Um diese Erscheinung zu bewirken, hatte kein erhebliches Anziehen von Wasser mehr stattgefunden, sondern eine durch die Wage kaum bemerkbare Menge atmosphärischen Wassers hatte genügt, die Krystalle feuchter erscheinen zu lassen. Sie verloren diese anscheinend feuchte Beschaffenheit nach mehrtägigem Liegen an trockener Luft bei wenigen Graden über 0, ohne dass ihr Gewicht dabei sich änderte.

Das praktische Resultat dieser Versuche ist: Das klein krystallisirte Glaubersalz taugt ebensogut zum Zerfallenlassen, als das grob krystallisirte, wenn man nicht etwa die mehlartige Beschaffenheit des letzteren Products der sandigen Beschaffenheit des ersteren vorzieht.

Das Zerfallen des ersteren nimmt etwas mehr Zeit in Anspruch als das Zerfallen des letzteren.

Das Zerreiben der Krystalle des Salzes behufs des Zerfallenlassens hat keinen Zweck. Die Worte der Pharmacopoe in edit. II. S. 190. Z. 5 v. unten „grosse contritum“ dürften daher wegzulassen sein.

Behufs der Darstellung des Präparats dürfte vorzuschreiben sein, dass die Einwirkung des warmen Luftzuges so lange stattzufinden habe, bis das aufgelegte Salz mehr als die Hälfte seines Gewichtes verloren habe. Eine strikte Forderung dieses Gewichtsverlustes nach dem Procentsatze, etwa bis zum Verluste von 55 Proc., schiene mir — Angesichts der Hygroskopicität des trockenen Salzes — allerdings zu weit zu gehen.

Das seit geraumer Zeit in den Apotheken am meisten verwendete, entsprechend reine, klein krystallisirte Glaubersalz kann ebenso-

gut zum Zerfallenlassen Anwendung finden, und es wären daher bei Beschreibung des Präparats die Worte „pulvis albus, subtilis, laxus" in „pulvis albus, crystallinus" umzuändern.

Ueber die Löslichkeit der Harnsäure in Salzlösungen.

Von E. Jahns in Göttingen.

Als Mittel, die Löslichkeit der Harnsäure zu befördern, ihre Ablagerung im menschlichen Organismus zu verhüten oder ausgeschiedene zu beseitigen, haben die Alkalicarbonate am frühesten die Aufmerksamkeit der Chemiker und Aerzte auf sich gezogen und finden, vorzüglich in der Form natürlich vorkommender Lösungen, der alkalischen Mineralquellen, auch jetzt noch ausgedehnte Anwendung. Im Laufe der Zeit haben sich ihnen eine Reihe anderer Salze von mehr oder weniger beträchtlichem Lösungsvermögen für Harnsäure hinzugesellt. Auf theoretische Voraussetzungen und auf Löslichkeitsversuche gestützt empfahl Liebig das phosphorsaure Natron, Wetzler[1] den Borax, dessen Lösungsvermögen für Harnsäure von Böttger,[2] Groos, Lipowitz und Anderen bestätigt wurde. Lipowitz[3] machte zuerst auf das hervorragende Lösungsvermögen des Lithiumcarbonates für Harnsäure und die relative Leichtlöslichkeit des Lithiumurates aufmerksam. Durch vergleichende Versuche ermittelte er das Löslichkeitsverhältniss der Harnsäure in Auflösungen von Kalium-, Natrium- und Lithiumcarbonat, Kaliumacetat, Borax und Natriumphosphat und zeigte, dass von all diesen Salzen dem Lithiumcarbonat das grösste Lösungsvermögen zukommt. Ure[4] und namentlich Garrod[5] bestätigten diesen Befund, der zur Einfüh-

---

1) Wetzler, Beiträge zur Kenntniss des menschlichen Harns. Hanau 1821.

2) Böttger, Beiträge zur Chemie. Frankfurt 1838.

3) Ann. Ch. Pharm. 38 (1841), 348.

4) Buchner's Rep. f. Pharm. 34, 259.

5) Garrod, Die Natur und Behandlung der Gicht und rheumatischen Gicht. Uebersetzt v. Eisenmann, 1861.

rung des Lithiumcarbonates in den Arzneischatz Veranlassung gegeben hat.

Während sich die von Lipowitz gefundenen, in abgerundeten Zahlen mitgetheilten Resultate auf die Temperatur des siedenden Wassers beziehen, geben die sorgfältigen Versuche von Binswanger[1] Aufschluss über die Löslichkeit der Harnsäure in Salzlösungen bei Blutwärme. Als Versuchsflüssigkeiten verwandte er Lösungen von je 0,25 Salz in 30,0 Wasser (nur beim Natriumcarbonat 0,25 Salz in 60,0 Wasser) und bestimmte die Menge Harnsäure, welche von ihnen bei 37—40° aufgenommen ward.[2] Er fand folgende Zahlen:

0,25 Borax lösten 0,220 Harnsäure oder 1 Th. = 0,88 Th.

0,25 phosphorsaures Natron (kryst.) lösten 0,081 Harnsäure oder 1 Th. = 0,32 Th.

0,25 kohlensaures Lithion 0,900 Harnsäure oder 1 Thl. = 3,6 Th.

0,25 kohlensaures Natron (wasserfrei) lösten 0,187 Harnsäure oder 1 Th. = 0,75 Th.

0,25 doppeltkohlensaures Natron lösten 0,126 Harnsäure oder 1 Th. = 0,5 Th.

0,25 borsaures Kali lösten 0,146 Harnsäure oder 1 Th. = 0,58 Th.

0,25 borsaures Ammon lösten 0,050 Harnsäure oder 1 Th. = 0,2 Th.

0,25 Borsäure lösten 0,009 Harnsäure oder 1 Th. = 0,036 Th.

30,0 Wasser lösten 0,006 Harnsäure.

Als vorzügliches harnsäurelösendes Mittel wurde von C. A. Becker die borcitronensaure Magnesia und der Boracitsalmiak empfohlen, ferner sind an Stelle des Lithiumcarbonates die im Organismus zu Carbonat verbrennenden Verbindungen des Lithiums mit Essigsäure und Citronensäure, sowie das Benzoësäure- und Salicylsäure-Salz in Anwendung gezogen.[3]

Eine vergleichende Untersuchung über das Lösungsvermögen des Magnesiumborocitrates und des benzoësauren Lithiums für Harn-

---

1) Binswanger, Pharmacologische Würdigung der Borsäure, des Borax und anderer borsaurer Verbindungen in ihrer Einwirkung auf den Organismus. München 1847.

2) Die a. a. O. Seite 72 sich findende Angabe, dass die Versuchstemperatur 37—40° Réaumur betragen habe, beruht wohl auf einem Druck- oder Schreibfehler.

3) Husemann, Arzneimittellehre. Berlin 1883.

säure verdanken wir Madsen,[1] der sich zu diesen Versuchen aus Harnsäure bestehender Harnsteine in ganzem und gepulvertem Zustande bediente. Die Versuchstemperatur betrug 38°. Er fand, dass innerhalb 6 Stunden 10 C.C. Wasser 0,015 resp. 0,008, ferner 10 C.C. einer 20proc. Magnesiumborocitrat-Lösung 0,12 resp. 0,08, endlich 10 C.C. eines 20proc. Lithiumbenzoat-Lösung 0,1 resp. 0,044 der gepulverten Concretionen gelöst hatten. Hieraus berechnet sich, dass

1 Th. Magn. borocitr. in 5 Th. Wasser = 0,06 resp. 0,04 Harnsäure
1 Th. Lith. benzoat - - - = 0,05 - 0,022 -

in Lösung gebracht hatten. Diese Art der Berechnung scheint mir richtiger, als die von Madsen beliebte, der angiebt, wie viel Procent der angewandten Menge Harnsäure gelöst waren. Er sagt in seinem Resumé:

2,0 Magn. borocitr.	lösten von	0,169	Harnsäure	71	Proc.
- -	- -	0,139	-	57	-
- Lithiumbenzoat	- -	0,308	-	32,5	-
- -	- -	0,210	-	20,95	-

Es ist klar, dass diese Zahlen nur dann vergleichbar sind, wenn von vornherein gleiche Mengen Harnsäure angewandt wurden, was jedoch bei den Versuchen von Madsen nicht der Fall war.

Bei den nachfolgend mitgetheilten Löslichkeitsbestimmungen, welche auf Veranlassung des Herrn Prof. Ebstein ausgeführt sind, wurde namentlich auf die Innehaltung der stets gleichen Versuchsbedingungen Gewicht gelegt, um direct vergleichbare Resultate zu erhalten. Eine gewogene Menge reiner, bei 100° getrockneter Harnsäure wurde mit der betreffenden Salzlösung 8 Stunden unter häufigem Umschütteln bei 38—40° digerirt, dann die ungelöste Harnsäure nach dem Abfiltriren, Auswaschen mit Wasser (der stets gleichen Menge) und Trocknen bei 100° zurückgewogen. Die Lösungen wurden so verdünnt (0,4—0,45 Salz auf 200 C.C. Wasser) angewandt, dass eine Ausscheidung von Harnsäure-Salz nicht stattfand. Unter den angegebenen Bedingungen lösten 200 C.C. destillirtes Wasser im Mittel aus fünf Versuchen 0,0214 Harnsäure. Nach Abzug dieser Quantität von der Gesammtmenge Harnsäure, welche je 200 C.C. der betreffenden Salzlösungen aufgenommen hat-

1) Madsen, Sur la solubilité des calculs urinaires dans les solutions de benzoate de lithium et de boro-citrate de magnésium. Copenhague 1879.

ten, ergaben sich folgende Zahlen als Mittelwerthe (aus 2—3 Versuchen) für das Lösungsvermögen der einzelnen Salze:

1 Th.	Lithiumcarbonat	löste	3,51	Th.	Harnsäure
1 -	Lithiumbenzoat	-	0,026	-	-
1 -	Chlorlithium	-	0	-	-
1 -	Natriumcarbonat (+ $10 H^2 O$)	-	0,98	-	-
1 -	Natriumbicarbonat	-	1,25	-	-
1 -	Natriumphosphat (+ $12 H^2 O$)	-	0,36	-	-
1 -	Borax (+ $10 H^2 O$)	-	0,83	-	-
1 -	Natriumsulfat (+ $10 H^2 O$)	-	0	-	-
1 -	Chlornatrium	-	0	-	-
1 -	Magnesiumborocitrat (käufl.)	-	0,099	-	-
1 -	Magnesiumborocitrat (nach der Vorschrift v. Madsen[1]).	-	0,093	-	-

Für je 200 C.C. Wasser ist diesen Zahlen demnach noch 0,0214 Harnsäure hinzuzurechnen, so dass also z. B. eine Auflösung von 1,0 Lithiumcarbonat in 1000 C.C. Wasser 3,51 + 0,107 = 3,617 Harnsäure innerhalb 8 Stunden zu lösen vermag. Hieraus lässt sich leicht berechnen, wie viel Harnsäure die künstlichen Lithionwässer, das Ewich'sche Natron-Lithionwasser und die Cantani'sche Mixtur aufzunehmen vermögen. Bei dem Chlorlithium, Chlornatrium und Natriumsulfat handelte es sich nur um Bruchtheile von Milligrammen, die unberücksichtigt gelassen sind, weil innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler liegend. Ausser mit 0,2 proc. Lösungen wurden bei diesen Salzen auch Versuche mit 0,5 proc. und 1 proc. Lösungen angestellt mit dem übereinstimmenden Resultat, dass diese Flüssigkeiten nicht mehr Harnsäure als reines Wasser aufzunehmen vermögen. Die Beobachtung von Gscheidlen,[2] dass Harnsäure auch durch Chlorlithium nicht unbedeutend gelöst werde, hat demnach nicht bestätigt werden können. Im Allgemeinen stimmen die gefundenen Zahlen mit den von Binswanger ermittelten überein, weichen jedoch in Bezug auf die Natriumcarbonate nicht unerheblich von diesen ab. Die Versuche bestätigen die Erfahrung, dass das Lösungsvermögen der einzelnen Salze bei Blutwärme nicht viel geringer ist, als bei Siedhitze, vorausgesetzt dass die angewandte

1) Bereitet aus 1 Th. Magnesia alba, 2 Th. Citronensäure, 2 Th. Borax.

2) Gscheidlen, Ueber die Kronenquelle zu Obersalzbrunn. Breslau 1881.

Menge Wasser ausreicht, die gebildeten Harnsäure-Salze in Lösung zu halten. In keinem Falle wird jedoch mehr Harnsäure aufgenommen, als von jenen Salzen chemisch gebunden werden kann. Diese Quantität muss relativ um so grösser sein, je niedriger — bei Salzen analoger Zusammensetzung — das Atom- resp. Aequivalentgewicht des betreffenden Metalles ist, ein Umstand, welcher den Lithiumverbindungen vor allen anderen Salzen den Vorrang einräumt.

Es erschien von Interesse, auch Mineralwässer, sowie gewöhnliches Quellwasser als Repräsentanten gemischter Salzlösungen in den Kreis der Untersuchung zu ziehen. Unter sorgfältiger Innehaltung der stets gleichen Versuchsbedingungen wurde auch hier in derselben Weise verfahren, wie oben angegeben ist und als Versuchstemperatur ebenfalls 38 — 40° gewählt. In den meisten Fällen bestand der ungelöste Rückstand nicht nur aus reiner Harnsäure, sondern enthielt zugleich Harnsäure-Salze, besonders des Calciums und Magnesiums beigemengt, deren Ausscheidung oft schon nach wenigen Stunden erfolgte. Durch Auswaschen der abfiltrirten Harnsäure mit verdünnter Salzsäure, das der Sicherheit und Gleichmässigkeit halber bei sämmtlichen Mineralwässern geschah, waren Kalk und Magnesia leicht zu entfernen, erst dann wurde die Harnsäure nach abermaligem Abwaschen mit Wasser getrocknet und zurückgewogen. Mehrfache Controlversuche, bei denen die Menge der gelösten Harnsäure direct bestimmt wurde, erwiesen die hinlängliche Genauigkeit dieses Verfahrens. Als Mittel aus je 2 — 3 Versuchen wurden folgende Zahlen gefunden:

200	C. C.	Vichy Grande Grille	lösten	0,765	Harnsäure
-	-	Biliner Sauerbrunnen	-	0,587	-
-	-	Carlsbader Sprudel	-	0,546	-
-	-	Emser Krähnchen	-	0,515	-
-	-	Tarasper Luciusquelle	-	0,510	-
-	-	Marienbader Kreuzbrunnen	-	0,471	-
-	-	Neuenahr Victoriaquelle	-	0,429	-
-	-	Salzschlirfer Bonifaciusbrunnen	-	0,396	-
-	-	Obersalzbrunner Kronenquelle	-	0,388	-
-	-	Franzensbader Salzquelle	-	0,316	-
-	-	Wildunger Helenenquelle	-	0,244	-
-	-	Wiesbadener Kochbrunnen	-	0,243	-
-	-	Lippspringer Arminiusquelle	-	0,242	-

200 C.C. Assmannshäuser Lithionwasser lösten 0,183 Harnsäure
- - Quellwasser aus der Göttinger städtischen Wasserleitung - 0,182 -
- - destillirtes Wasser - 0,0214 -

Ein Uebelstand, der die Resultate dieser Versuche unsicher macht, ist die mehr oder weniger reichliche Ausscheidung von Harnsäure-Salzen. Sollte die Eigenschaft der Mineralwässer, Harnsäure zu lösen, das heisst sie in leichter lösliche Salze überzuführen, völlig ausgenutzt werden, so war es erforderlich, sie so weit zu verdünnen, dass jene letzteren in Lösung blieben, erst dann war ein klares Hervortreten der Unterschiede im Lösungsvermögen und die Erzielung zuverlässiger Resultate zu erwarten. Dementsprechend kamen bei einer zweiten Versuchsweise je 50 C.C. Mineralwasser mit 150 C.C. destillirtem Wasser verdünnt zur Verwendung, bei einer dritten wurden die Wässer in noch reichlicherem Maasse verdünnt und zwar derart, dass von je 200 C.C. dieser Mischungen nicht mehr als 0,1 bis 0,15 Harnsäure gelöst wurden. Um dies zu erreichen, musste Tarasp mit der 40fachen, Vichy, Bilin, Wildungen und Marienbad mit der je 20fachen Menge Wasser verdünnt werden, bei den übrigen Mineralwässern genügte 10fache Verdünnung. Im Anschlusse an diese mit reiner Harnsäure ausgeführten Versuche wurde in gleicher Weise die Löslichkeit von gepulverten, im wesentlichen aus Harnsäure bestehenden Harnsteinen, welche ich der Gefälligkeit des Herrn Prof. Ebstein verdanke, bestimmt. Um an Harnsteinen zu sparen, musste die angewandte Menge Mineralwasser auf je 10 C.C., durchgehends mit je 30 C.C. destillirtem Wasser verdünnt, reducirt werden, der besseren Uebersicht halber sind jedoch in der folgenden Zusammenstellung die gefundenen Zahlen auf je 50 C.C. Mineralwasser umgerechnet. Die Ausführung sämmtlicher Versuche geschah wie früher, die Temperatur betrug 38—40°. Nach Abzug der vom destillirten Wasser gelösten Menge Harnsäure (0,0214 für je 200 C.C. Wasser) ergaben sich als Mittelwerthe die in umstehender Tabelle verzeichneten Zahlen, die demnach ausdrücken, wie viel Harnsäure von je 50 C.C. der unverdünnten Mineralwässer unter den verschiedenen Bedingungen gelöst wurden. Von den Bestandtheilen der Wässer sind nur die wichtigsten, hier vorzugsweise in Betracht kommenden beigefügt; die Angaben sind den in Helfft's Handbuch der Balneotherapie mitgetheilten Analysen entnommen.

Die unter gleichen Bedingungen durchweg grösser als bei reiner Harnsäure gefundene Löslichkeit der Harnsteine wird vermuthlich auf ihren wenn auch geringen Gehalt an Harnsäure-Salzen zurückzuführen sein, der bei den einzelnen Versuchsobjecten nicht immer der gleiche war; auf die Reihenfolge der Mineralwässer hinsichtlich ihres Lösungsvermögens haben diese Differenzen indessen keinen Einfluss. Weit erheblichere Unterschiede treten hervor, wenn man die drei auf reine Harnsäure bezüglichen Zahlenreihen miteinander vergleicht. Bei den an Carbonaten armen Wässern, wie dem Wiesbadener und Assmannshäuser, ist das Lösungsvermögen in concentrirtem wie in dem dreifach und zehnfach verdünnten Zustande ungefähr dasselbe, je reicher aber die Wässer an harnsäurelösenden Salzen sind, um so beträchtlicher weichen die Zahlen von einander ab. Die Ursache dieser Erscheinung, dass die concentrirten Wässer fast durchweg erheblich weniger Harnsäure aufzunehmen vermögen als die mehr oder weniger verdünnten, ist eben in den Löslichkeitsverhältnissen der gebildeten Harnsäure-Salze zu suchen.

In welchem Maasse diese Löslichkeitsbestimmungen für die Balneotherapie verwerthbar sind, ist eine Frage, deren Erörterung nicht hierher gehört, sondern einer competenteren Seite überlassen bleiben muss. Wichtiger vielleicht als die Kenntniss des absoluten Lösungsvermögens der verschiedenen Wässer, an dem die einzelnen Bestandtheile in ungleichem Maasse betheiligt sind, dürfte hinsichtlich jener Frage die Feststellung des qualitativen Lösungsvermögens sein, wie man es nennen könnte, d. h. eine Unterscheidung des Wirkungswerthes der Mineralwässer je nach der Art der Salze, welche die erhöhte Löslichkeit der Harnsäure bedingen. Nicht jedes Salz, welches sich beim Versuch im Laboratorium in dieser Beziehung als wirksam erweist, wird bei der Einführung in den Organismus die gleiche Eigenschaft entfalten, vielmehr werden hier je nach den Veränderungen und Umsetzungen, welche das betreffende Salz im Körper erleidet, sehr wesentliche Unterschiede hinsichtlich des Werthes der verschiedenen Mineralwasser-Bestandtheile als harnsäurelösende Mittel zu constatiren sein.

Bei den alkalischen Säuerlingen, den alkalisch-muriatischen und -sulfatischen Quellen kommt als harnsäurelösender Bestandtheil in erster Linie das Natriumbicarbonat in Betracht, dem sich beim Vichywasser des Kaliumbicarbonat anschliesst.

Namen der Mineralwässer	Vorwiegend chemischer Charakter derselben	50 C. C. Mineralwasser (wenn 3fach verdünnt)[1] lösen Harnsäure	50 C. C. Mineralwasser (wenn 3fach verdünnt)[1] lösen Harnsäure-Steine	50 C. C. Mineralwasser (wenn 10 bis 40fach verdünnt)[1] lösen Harnsäure	50 C. C. Mineralwasser müssten n. d. Theorie lösen Harnsäure
Tarasper Luciusquelle	Alkalisch-sulfat. Quelle	0,553	0,560	0,903	0,930
Vichy Grande Grille	Alkalischer Säuerling	0,437	0,555	0,571	0,634
Biliner Sauerbrunnen	do.	0,346	0,490	0,512	0,555
Wildunger Helenenquelle	Alkalisch-erdige Quelle	0,283	0,370	0,395	0,408
Marienbader Kreuzbrunnen	Alkalisch-sulfat. Quelle	0,270	0,350	0,344	0,363
Carlsbader Sprudel	do.	0,240	0,315	0,273	0,298
Emser Krähnchen	Alkal.-muriat. Quelle	0,236	0,305	0,262	0,277
Obersalzbrunner Kronenquelle	Alkalischer Säuerling	0,202	0,250	0,225	0,240
Neuenahr Victoriaquelle	do.	0,161	0,220	0,178	0,192
Salzschlirfer Bonifaciusbrunnen	Kochsalzwasser	0,160	0,180	0,163	0,116
Franzensbader Salzquelle	Alkal.-sulfat. Quelle	0,146	0,180	0,147	0,195
Lippspringer Arminiusquelle	Alkal.-erdige Quelle	0,070	0,100	0,070	0,079
Wiesbadener Kochbrunnen	Kochsalzwasser	0,066	0,095	0,068	0,075
Assmannshäuser Lithionwasser	Alkal.-muriat. Quelle	0,047	0,070	0,047	0,051
Wasser aus der Göttinger städtisch. Wasserleitung	Gewöhnliches Quellwasser	0,047			0,050

1) Die Erläuterung zu dieser Verdünnungsangabe findet d. Leser auf vorhergehender Seite.

In je 1000 Theilen sind enthalten:

Na^2CO^3	K^2CO^3	Li^2CO^3	$CaCO^3$	$MgCO^3$	Na^2SO^4	K^2SO^4	NaCl	
3,403	—	—	1,554	0,634	2,064	0,374	3,675	0,192 NaJ.
4,883*	0,352*	—	0,434*	0,303*	0,291	—	0,534	0,130 Na^2HPO^4.
2,888	—	0,018	0,386	0,126	0,369	0,123	0,369	
0,812*	—	—	1,219*	1,309*	0,013	0,027	1,002	
1,662*	0,007*	—	0,748*	0,661*	4,993	0,052	1,701	
1,298	—	0,012	0,321	0,166	2,405	0,186	1,041	
1,979*	—	0,004*	0,216*	0,206*	0,033	0,036	0,983	
0,871*	—	0,011*	0,712*	0,411*	0,180	0,040	0,059	
0,725	—	—	0,180	0,220	0,070	—	0,090	
—	—	—	0,663	0,008	0,141	0,160	10,241	0,218 LiCl, 1,559 $CaSO^4$. 0,986 $MgCl^2$.
1,165*	—	—	0,200	0,141	2,241	—	1,152	
—	—	—	0,416	0,033	0,847	—	0,032	0,821 $CaSO^4$ 0,231 $MgCl^2$
—	—	—	0,418	0,010	—	—	6,835	0,145 KCl, 0,203 $MgCl^2$ 0,47 $CaCl^2$.
0,137*	—	0,027*	0,176*	0,061*	—	0,043	0,571	
—	—	—	0,154	0,094	—	—	—	0,544 $CaSO^4$.

*) Als Bicarbonate berechnet.

Der Gehalt an Lithiumcarbonat, welcher bei einigen Quellen besonders betont wird, ist durchweg so gering, dass er für die vorliegenden Versuche wenigstens ziemlich bedeutungslos ist. Selbst bei dem lithionreichsten Wasser, dem Assmannshäuser, kommt auf dieses Salz nur etwa der zehnte Theil von der Gesammtmenge der gelösten Harnsäure, während auf Rechnung des Natriumbicarbonats mehr als ein Viertel zu setzen ist und auf die Carbonate der alkalischen Erden über die Hälfte kommt. Bei den an Lithiumcarbonat ärmeren Quellen tritt das Lösungsvermögen dieses Salzes im Verhältniss zu dem der übrigen Carbonate noch mehr zurück, so dass man geneigt sein kann, der Ansicht Leichtenstern's (Balneotherapie, in v. Ziemssen's Handbuch der allg. Therapie) beizupflichten, der dem Gehalt der natürlichen Wässer an Lithiumcarbonat wenig Bedeutung beimisst.

Ein hervorragender Antheil an dem Lösungsvermögen der Mineralwässer für Harnsäure muss den Carbonaten resp. Bicarbonaten des Calciums und Magnesiums zugeschrieben werden, welche bei einigen Wässern sogar ausschliesslich in Betracht kommen dürften. In dieser Beziehung ist besonders der Versuch mit dem Quellwasser aus der Göttinger städtischen Wasserleitung von Interesse. Das Wasser, welches von dem am Hainberg aus Muschelkalk entspringenden Reinsbrunnen geliefert wird, enthält nach einer Ende Mai d. J. ausgeführten Analyse als quantitativ hervorragendste Bestandtheile, wie oben angegeben, in 1 Liter[1]): 0,1545 $CaCO^3$, 0,0945 $MgCO^3$ und 0,5445 $CaSO^4$. Alkalicarbonate sind nur in Spuren vorhanden. Der Berechnung nach würden die Carbonate 0,897 Harnsäure (einbasisch berechnet) sättigen, von 1000 C.C. Wasser werden 0,107 Harnsäure gelöst, im ganzen würde also 1 Liter des Quellwassers 1,004 Harnsäure aufzunehmen vermögen. Gefunden wurden 0,94 (vergl. oben), also nahezu die berechnete Menge. In diesem Falle sind demnach allein die Carbonate der alkalischen Erden die wirksamen Factoren, sie bedingen beim Lippspringer, Salzschlirfer und Wiesbadener Wasser anscheinend ebenfalls ausschliesslich das Lösungsvermögen dieser Quellen für Harnsäure. Auch bei den übrigen Mineralwässern muss

1) Die Gesammtmenge der Schwefelsäure als an Kalk gebunden, der übrige Kalk und die Magnesia als Carbonate berechnet. Die maassanalytische Bestimmung der letzteren mit $^1/_{10}$ norm. Salzsäure gab hiermit übereinstimmende Resultate.

die harnsäurelösende Eigenschaft zum Theil ihrem Gehalt an Calcium- und Magnesiumcarbonat zugeschrieben werden, der bei einigen den Analysen nach eine beträchtliche Höhe erreicht. Dem niedrigen Aequivalentgewicht des Magnesiums und Calciums entsprechend übertrifft das berechnete Lösungsvermögen ihrer Carbonate dasjenige des Natrium- und Kaliumcarbonats und steht dem des Lithiumcarbonates nur wenig nach. Der Rechnung nach bedürfen zur Bildung von saurem Salz:

1 Th. Li^2CO^3 = 4,54 Th. Harnsäure
1 - $MgCO^3$ = 4,0 - -
1 - $CaCO^3$ = 3,39 - -
1 - Na^2CO^3 = 3,1 - -
1 - K^2CO^3 = 2,43 - -

Ob die Carbonate der alkalischen Erdem als harnsäurelösende Bestandtheile der Mineralwässer in therapeutischer Hinsicht irgend welchen Werth haben, ist freilich eine andere Frage, die jedoch mit den hier besprochenen Thatsachen nichts zu thun hat.

Ohne Einfluss auf die Löslichkeit der Harnsäure sind die Chloride und Sulfate; zum mindesten ist nicht anzunehmen, dass sie sich in gemischten Lösungen anders verhalten, als für sich allein. Am wenigsten wird man dem minimalen Gehalt einiger Wässer an Chlorlithium (Salzschlirfer) irgend welche Wirksamkeit zuschreiben dürfen. Die erhöhte Löslichkeit des harnsauren Calciums bei Gegenwart von Chloriden kann für die vorliegenden Versuche nicht in Betracht kommen.

Aus den mitgetheilten Versuchen muss geschlossen werden, dass allein die Carbonate, und zwar sowohl der Alkalien als der alkalischen Erden die vermehrte Löslichkeit der Harnsäure in den Mineralwässern bedingt haben, derart, dass das Lösungsvermögen der letzteren für Harnsäure bei hinlänglicher Verdünnung ihrem Gehalt an jenen Salzen direct proportional ist. Es tritt dies am klarsten hervor, wenn man die in je 1 Liter enthaltenen Gewichtsmengen Carbonate auf Aequivalente umrechnet, aus der Summe dieser Zahlen ist der chemische Wirkungswerth der Mineralwässer Säuren gegenüber ersichtlich, mithin auch des Lösungsvermögen für Harnsäure zu berechnen.

Eine Vergleichung der berechneten mit den experimentell gefundenen Zahlen (s. oben die Tabelle) bestätigt die Richtigkeit der obigen Sätze und zeigt, dass bei ausreichender Verdünnung, wie sie bei der dritten Versuchsreihe stattgefunden hatte, das theoretische Lösungsvermögen schon bei einer Versuchstemperatur von 38 bis 40° nahezu erreicht wird. Nur beim Salzschlirfer Brunnen ergab auffallender Weise der (mehrmals wiederholte) Versuch ein grösseres Lösungsvermögen, als die Rechnung finden lässt. Wahrscheinlich sind geringe Schwankungen im Gehalt an Salzen, denen mehr oder weniger wohl alle Mineralwässer unterworfen sind, die Ursache dieser Erscheinung.

Die vorliegenden Versuche haben ferner die beachtenswerthe Thatsache ergeben, dass nur bei denjenigen Mineralwässern, welche einen geringen Gehalt an Carbonaten aufweisen, eine vollständige Ausnutzung ihres Lösungsvermögens für Harnsäure stattfindet. Bei concentrirteren, an Carbonaten reichen Mineralquellen wird zwar eine dementsprechend reichlichere Menge Harnsäure-Salze gebildet, allein das vorhandene Quantum Wasser reicht nicht aus, diese völlig in Lösung zu halten, sie gelangen theilweise zur Ausscheidung, so dass also die Menge der in Lösung befindlichen Harnsäure thatsächlich nicht viel grösser ist, als bei weniger gehaltreichen Mineralwässern. Ein Theil der harnsäurelösenden Wirkung der Mineralwasser-Bestandtheile geht demnach in diesem Falle wegen zu grosser Concentration der betreffenden Wässer verloren, erst unter Beihülfe einer reichlichen Wasserzufuhr kommt ihr Lösungsvermögen in vollem Umfange zur Geltung.

B. Monatsbericht.

Ueber die specifischen Gewichte der Ammoniakflüssigkeiten. — J. H. Smith hat von reinen Ammoniakflüssigkeiten, deren Gehalt durch Titriren mit Normalsalzsäure und Methylorange aufs Genaueste festgestellt war, das specifische Gewicht derselben

bei 14° mittels eines Pyknometer bestimmt; die Resultate, auf Wasser und auf luftleeren Raum reducirt, sind die folgenden:

Spec. Gew. bei 14° C.	Procente Ammoniak (NH^3) nach						
	Smith	Carius	Wachsmuth	Ure	Dalton	Davy	Otto
0,8933	31,0	31,8	29,9	27,8	24,0	27,6	—
0,9116	23,8	24,6	23,8	23,1	19,5	23,6	—
0,9246	20,4	20,2	19,7	19,4	16,4	19,8	—
0,9400	15,6	15,4	15,0	14,7	12,9	15,5	—
0,9536	11,7	11,7	11,3	11,3	10,2	11,8	11,5
0,9780	5,1	5,2	4,9	5,0	4,5	—	5,2

Darnach sind die Tabellen von Davy, Dalton und Ure offenbar falsch, die von Otto ist unvollständig; besser erscheint die von Wachsmuth, während die von Carius mit den Untersuchungen von Smith am besten stimmt. *(Dingler's Journal, 247. 12.)* G. H.

Bestimmung der Gesammtweinsäure im rohen Weinstein. — Nach folgenden, von Goldenberg angegebenen und von Fresenius vielfach erprobten Verfahren werden bei sorgfältiger Arbeit recht gute Resultate erhalten.

Genau 3 g. der fein gepulverten Substanz werden in einem kleinen Becherglase mit 30 bis 40 C. C. Wasser und 2 bis 2,5 g. kohlensaurem Kali versetzt und 20 Minuten lang unter öfterem Umrühren gekocht. Hierdurch wird das saure weinsteinsaure Kali, sowie auch die an Kalk gebundene Weinsteinsäure in neutrales weinsteinsaures Kali übergeführt. Das Ganze wird dann in einen 100 C. C. fassenden Messkolben gebracht, abgekühlt, auf 100 C. C. verdünnt, umgeschüttelt und nach einigem Stehen durch ein trockenes Filter in einen trockenen Kolben filtrirt. Hierauf dampft man 50 C. C. des Filtrates auf circa 10 C. C. ein, versetzt zur Bildung von Weinstein mit 2 C. C. Eisessig und fügt sodann 100 bis 120 C. C. mindestens 95procentigen Alkohols zu. Um den Weinstein vollständig abzuscheiden, rührt man einige Zeit lang stark um und filtrirt nach kurzem Stehen ab. Der Rückstand wird mit 95procentigem Alkohol ausgewaschen, bis die ablaufende Waschflüssigkeit nach dem Verdünnen mit Wasser keine saure Reaction mehr zeigt. Der noch feuchte Niederschlag wird sammt dem Filter in die Schale zurückgebracht und unter Umrühren mit Wasser bis zum Kochen erhitzt. Man titrirt nun diese Flüssigkeit mit Normalnatronlauge, wie bei einer gewöhnlichen Weinsteintitrirung. Die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter mit 10 multiplicirt ergiebt direct den Procentgehalt der angewandten Substanz an Weinsteinsäurehydrat, denn sie

bezieht sich ja auf 1,5 g. der ursprünglichen Substanz, also auf die $^1/_{100}$ Molekül Weinsteinsäurehydrat entsprechende Menge, welche in Form von Weinstein 10 C.C. Normallauge verbrauchen würde. *(Zeitschr. f. anal. Chem. XXII. 2.)* *G. H.*

Zur Bestimmung des Glycerins in Süssweinen verfährt man nach Nessler und Barth in der Weise, dass man 50 C.C. Wein in einem geräumigen Kolben mit etwa 10 g. Sand und pulverigem abgelöschtem Kalk versetzt und unter Umschwenken auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis sämmtlicher Zucker in Zuckerkalk übergeführt ist, die Masse eine gelbbraune Farbe und dünnbreiige Beschaffenheit angenommen hat und auch nach längerem Erhitzen noch deutlich kaustisch riecht. Jetzt setzt man allmählich 100 C.C. 96procentigen Alkohol zu, schüttelt wiederholt gut um, dann lässt man den entstandenen Zuckerkalkniederschlag, der (zum Theil unter Mitwirkung des Sandes) als lockeres Pulver ausfällt, sich absetzen, decantirt, wäscht einige Male mit Alkohol aus, spült den Niederschlag auf das Filter, wäscht nochmals aus, bis das Filtrat ganz farblos ist und verdampft schliesslich den Weingeist des Filtrats und behandelt den Rückstand weiter, wie den ersten Eindampfrückstand eines gewöhnlichen, nicht süssen Weines. *(Zeitschr. f. anal. Chem. XXII. 2.)* *G. H.*

Erkennung und Bestimmung von Gummi arabicum im Wein. — Zur Erhöhung des Extractgehaltes wird von den Weinfälschern dem Weine neuerdings Gummi arab. oder Dextrin zugesetzt. Reiner Naturwein giebt mit dem $2^1/_2$fachen Volumen Alkohol versetzt, eine schwach getrübte Flüssigkeit, die Trübung setzt sich in lockeren Flocken ab, die überstehende Flüssigkeit wird vollkommen klar. Ein mit Gummi oder Dextrin versetzter Wein giebt dagegen einen anfangs dick milchigen, dann sich in zähen Klumpen ansetzenden Niederschlag.

Zur näheren Untersuchung eines verdächtigen Weins werden 100 C.C. davon zum Syrup eingedampft, unter starkem Umrühren mit 90grädigem Weingeist versetzt, bis keine Ausscheidung mehr erfolgt und nach zwei Stunden filtrirt. Der Niederschag (der bei Naturweinen nach Abzug des Weinsteins etwa 0,3 bis 0,4 % beträgt und bei Behandeln mit Salzsäure unter Druck bei 110° nicht in Zucker überführbar ist,) wird mit warmem Wasser aufgenommen, in ein starkes 50 C.C. fassendes Fläschchen gespült, nach Zusatz einiger Tropfen verdünnter Salzsäure luftdicht verschlossen und in einer Kochsalzlösung 4 Stunden lang auf etwa 110° erhitzt; dann wird die Flüssigkeit mit Natronlauge alkalisch gemacht, auf ein bestimmtes Volumen gebracht und mit Fehling'scher Lösung der entstandene Zucker bestimmt. Die ermittelte Zuckermenge entspricht der Arabinsäure des arabischen Gummis. Vom Dextrin

wird das Gummi durch sein optisches Verhalten unterschieden und dadurch, dass ersteres aus wässriger Lösung durch Bleiessig nicht ausgefällt wird. Auch wird Dextrin aus seinen Lösungen durch Thierkohle sehr energisch, Gummi arabicum aber nur zum geringen Theile absorbirt. *(Zeitschr. f. anal. Chem. XXII. 2.)* *G. H.*

Nachweis freier Schwefelsäure neben organischen Säuren. — Bei der Untersuchung der Verbindungen des Brasilins (zuerst von Perkin und Hummel aus Sapanholzextract dargestellt) mit Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure etc. fand W. Bachmeyer, dass bei Schwefelsäure noch bei einer Verdünnung von 1 : 500 durch Brasilin, Rothfärbung eintritt, während organische Säuren dadurch dauernd gelb gefärbt werden. Behufs einfacher und deutlicher Durchführung dieser Reaction tränkte B. säurefreies Filtrirpapier mit mässig starker Sapanholzextractlösung, liess die Papierstreifen trocknen, tauchte derartige Streifen etwa $^1/_2$ Minute in die schwefelsäurehaltige Flüssigkeit und liess wieder trocknen. War freie Schwefelsäure nicht unter 1 : 500 dem Volumen nach vorhanden, so zeigen sich nach dem Trocknen die ganzen Streifen oder doch deren Ränder schön pfirsichblüthroth; durch vorsichtige Concentration der zu untersuchenden Flüssigkeit kann freie Schwefelsäure bis auf einen Gehalt von 0,04 Volumprocente nachgewiesen werden. Eine praktische Anwendung dieser Reaction ergiebt sich bei der Untersuchung von Essig und Wein auf freie Schwefelsäure, wobei nur zu berücksichtigen ist, dass Salpeter- und Salzsäure ähnlich roth gefärbte Verbindungen eingehen, wie Schwefelsäure. *(Zeitschr. f. anal. Chem. XXII. 2.)* *G. H.*

Zur Bestimmung des Nicotins in Tabaken. — R. Kissling hat in Fortsetzung seiner früheren grösseren Arbeit über die Bestimmung des Nicotins im Tabak (Archiv, 1882, Seite 214), und um die Seitens Skalweit's erhobenen Einwände zu widerlegen, seine Methode nochmals geprüft und dabei einige kleine Aenderungen als praktisch befunden. Es ist rathsam, den mit der alkoholischen Natronlösung imprägnirten Tabak zur besseren Isolirung des Nicotins während mehrerer Stunden sich selbst zu überlassen; ferner wird die Destillation im Wasserdampfstrom zweckmässig so betrieben, dass nach dem Uebergehen der ersten 100 C.C. nur noch 10—15 C.C. Flüssigkeit im Destillationskolben vorhanden sind, wobei es vortheilhaft ist, einen langhalsigen Destillationskolben anzuwenden und denselben etwas schräg zu stellen. Man erhält auf diese Weise fast sämmtliches Nicotin gleich im ersten Destillat. Wenn, wie es in der That der Fall ist, bei der Destillation sich unter Zersetzung eines kleinen Theiles des Nicotins eine geringe Menge Ammon bildet, so ist es nicht nöthig, das gefundene Ammon auf Nicotin umzurechnen, denn ein Molekül Nicotin besitzt der Schwefelsäure

gegenüber genau das gleiche Sättigungsvermögen, wie ein Molekül Ammon, so dass also von der unter Abspaltung eines Moleküls Ammon erfolgenden Zersetzung des Nicotins das maassanalytisch erhaltene Resultat nicht beeinflusst wird. *(Zeitschr. f. anal. Chem. XXII. 2.)*
G. H.

Eine Verfälschung von Talg mit den billigen destillirten Fettsäuren aus dem Wollschweiss kommt seit einiger Zeit vor. Der Zusatz beträgt oft bis zu 30 Procent und L. Mayer untersuchte einen Talg, der fast nur aus solchen Fettsäuren bestand; derselbe enthielt nur 0,2 % Glycerin und erregte sogleich Verdacht durch den Geruch nach Wollschweiss, von den in demselben enthaltenen flüchtigen Säuren herrührend. Die ausgeschiedenen festen Fettsäuren wurden schon nach einigen Tagen gelb, später dunkel orangegelb. Die Verfälschung ist durch den bedeutenden Gehalt von Cholesterin im Wollschweiss leicht nachzuweisen; man verseift den Talg mit Aetzkali und schüttelt die erhaltene Seife mit Aether aus, dieser nimmt das Cholesterin auf und lässt es beim Verdunsten zurück und kann an der violetten Färbung, die durch Zusatz von Salzsäure und Eisenchlorid hervorgerufen wird, weiter erkannt werden. *(Dingler's Journal, 247. 8.)* *G. H.*

Zink im käuflichen Essig. — Oefter, als man anzunehmen geneigt ist, findet sich Zink im Essig; W. Knop hat einen Essig untersucht, der in 100 C.C. die nicht zu unterschätzende Menge von 0,67 g. Zink (berechnet aus dem erhaltenen Schwefelzink) enthielt. Da von einem absichtlichen Zusatze von Zink zum Essig nicht die Rede sein kann, so muss man annehmen, dass diese schädliche Verunreinigung von einer missbräuchlichen Benutzung von Zinkgefässen herrührt.

K. macht ferner darauf aufmerksam, dass es rathsam ist, auch die künstlichen kohlensauren Trinkwässer auf einen Zinkgehalt zu prüfen; vor einigen Jahren fand derselbe, dass der Bodensatz, der sich in den innen verzinnten kupfernen Ballons absetzt, aus welchen solche Getränke verschänkt werden, wesentlich kohlensaures Zinkoxyd enthielt, offenbar herrührend von der Verzinnung des Ballons mit zinkhaltigem Zinn. *(Chem. Zeitung, 1883. No. 45.)* *G. H.*

Antimon in gefärbten Geweben. — In neuerer Zeit werden Farbstoffe producirt, zu deren Befestigung auf dem Gewebe, als sogenannte Mordants, Antimonverbindungen verwendet werden, und zwar dient hierzu meist Brechweinstein mit Gerbsäure etc. Bei nicht ganz sorgfältiger Arbeit können so erhebliche Mengen der Antimonverbindung dauernd auf die Gewebefaser gelangen, dass durch das Tragen derart gefärbter Stoffe schädliche Wirkungen hervorgerufen werden.

R. Kayser untersuchte einen appretirten braunen baumwollenen Stoff, der als Material für die Hosentaschen diente und der an den Schenkeln der betreffenden Person starke Eczeme hervorgerufen hatte. Die Untersuchung ergab, dass in einem Quadratdecimeter Stoff 0,085 g. Antimon vorhanden war; nach Entfernung der antimonhaltigen Taschen verschwanden auch die Eczeme in wenigen Tagen. *(Repertor. anal. Chem., 1883. No. 8.)* *G. H.*

Lupinotoxin. — Der in den Lupinen zuweilen vorkommende giftige Körper, der die oft ganze Schafherden vernichtende Lupinose erzeugt, ist von C. Arnold isolirt und von ihm Lupinotoxin genannt worden.

Die fein gemahlenen, schädlichen Lupinen werden mit 2 Proc. wasserfreier Soda haltendem Wasser von 50 — 60° übergossen, 48 Stunden macerirt und und dann abgepresst. Die erhaltene Flüssigkeit wird mit Essigsäure im Ueberschusse versetzt, die Kohlensäure durch gelindes Erwärmen verjagt und nach dem Erkalten abwechselnd so lange Essigsäure und Wasser zugefügt, als noch Fällung stattfindet. Hierauf wird filtrirt, das Filtrat mit Bleiacetatlösung bis zur Fällung und hierauf mit Ammoniak versetzt; der entstandene Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen, noch feucht in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Vom Bleisulfid abfiltrirt wird die Flüssigkeit bei 70° bis zur Syrupsconsistenz abgedampft und dann mit dem 10fachen 98 procent. Alkohol versetzt. Der hierbei entstehende Niederschlag bringt schon in kleiner Gabe bei Thieren alle Symptome der Lupinose hervor. Verf. behält sich weitere Mittheilungen über die chemische Natur dieses Körpers vor. *(Chem. Zeitung, 1883. No. 42.)* *G. H.*

Cellulose als Verbandstoff. — Als neuen Verbandstoff empfiehlt Dr. R. Fischer in Triest die Cellulose, mit welcher er auf seiner Abtheilung diesbezügliche Versuche angestellt hat, bei denen er Folgendes constatirte: Die Cellulose, mit warmem Wasser oder mit einer medicamentösen Flüssigkeit durchfeuchtet und mit einem impermeablen Stoffe bedeckt, ist in allen jenen Fällen, wo die Anwendung feuchter Wärme angezeigt erscheint, allen bisher in solchen Fällen verwendeten Materialien bei weitem vorzuziehen: 1) wegen ihrer absoluten Reinheit, frei von jedem Fäulniss-Erreger; — 2) wegen ihres sehr geringen specifischen Gewichtes; — 3) erzeugt dieselbe auf der allgemeinen Decke weder Erytheme noch Eczeme; — 4) sie erhält Wärme und Feuchtigkeit vollkommen durch mehr als 24 Stunden; — 5) sie klebt auf granulirenden Wunden der Oberfläche absolut nicht an; — 6) sie adaptirt sich vorzüglich der Körperform, welche damit bedeckt wird; — 7) sie ist bei weitem billiger, als jedes bisher in analogen Fällen verwendete Material.

Verf. hat bisher nur einfaches Wasser und schwache Carbol-Lösung (Jodoform bei eiternden Bubonen) in Anwendung gebracht und hat in allen Fällen Ursache gehabt, mit dem Resultate der Verbandweise zufrieden zu sein. Weitere Versuche sowohl mit Carbol und Jodoform, als mit anderen Antisepticis müssen erst ergeben, inwieferne sich das Material zum antiseptischen Occlusiv-Verband wird verwenden lassen.

Versuche, welche Verf. mit der Cellulose als Einlage bei erstarrenden Verbänden angestellt, scheinen ihm dieselbe wegen ihrer ausserordentlichen Leichtigkeit auch in solchen Fällen mit Nutzen verwenden zu lassen. *(Durch Allg. medic. Centr.-Zeit. 1883. No. 40.)* *G. H.*

Zur Untersuchung des Asphaltes soll man nach D. Claye denselben in Schwefelkohlenstoff lösen, das Filtrat zur Trockne verdampfen und den Rückstand so lange erwärmen, bis er zu feinem Pulver zerrieben werden kann. 0,1 g. des letzteren werden nun 24 Stunden lang mit 5 C.C. rauchender Schwefelsäure behandelt, alsdann langsam unter beständigem Umrühren mit 10 C.C. Wasser versetzt, filtrirt und das Filtrat mit 100 C.C. Wasser verdünnt. Reiner Asphalt giebt eine farblose oder hellgelbe Flüssigkeit; bei Gegenwart von Pech, Kohlentheer etc. ist dieselbe dunkelbraun oder schwarz gefärbt.

Zur Prüfung auf Theerpech schüttelt H. Hauschild 1 g. Asphalt, der vorher auf 200⁰ erhitzt war, mit 5 C.C. Alkohol. Die so erhaltene Lösung zeigt schon bei einem Gehalte von nur 2 Proc. Theerpech eine deutlich gelbe, grün fluorescirende Färbung, welche bei einem höheren Gehalte an Pech entsprechend intensiver wird. *(Zeitschr. f. anal. Chem. XXI. 4.)* *G. H.*

Untersuchung von Oelkuchen. — Um in Oelkuchen einen etwaigen Zusatz von Senfsamen zu bestimmen, empfiehlt V. Dircks das daraus erhaltene Senföl mit einer alkalischen Lösung von übermangansaurem Kalium zu oxydiren und die gebildete Schwefelsäure mit Chlorbaryum zu fällen. Senföl ergiebt so 31,1 bis 31,6 Procent Schwefel.

Oelkuchen werden gepulvert, mit Wasser in einem Destillirkolben gemischt, im Wasserbad erhitzt; während der Destillation wird ein Luftstrom durch die Masse gesaugt, um dieselbe in steter Bewegung zu erhalten. Die entwickelten Dämpfe werden durch Absorptionsgefässe mit alkalischer Permanganatlösung geleitet; diese wird nach beendeter Destillation (etwa $^1/_2$ Stunde) eingedampft, mit Salzsäure erwärmt und heiss mit Chlorbaryum gefällt. 15 g. Oelkuchen vom schwarzen Senf (Brassica nigra) ergaben so 0,472 g. schwefelsaures Baryum, entsprechend 1,34 Proc. Senföl. Rapskuchen (Brassica napus) gab 0,17 bis 0,19 Proc. Senföl, dessen Menge sich

durch längeres Aufbewahren zu vermindern scheint. Reiner Samen von Rübsen (Brassica rapa) lieferte 0,033 bis 0,038 Proc. Ackersenf (Sinapis arvensis) 0,006 Proc. und Presskuchen von gelbem Senfsamen (Sinapis alba) 0,018 Proc. Senföl.

Samen von schwarzem Senf (I) und Ackersenf (II) hatten folgende Zusammensetzung:

	I.	II.
Wasser	10,66	8,93
Reinasche	4,77	5,35
Sand	0,56	0,25
Rohfaser	7,07	9,46
Rohproteïn	39,66	28,22
Fett	25,91	26,41
Stickstofffreie Extraktstoffe	11,37	21,38
	100,00	100,00.

(Durch Dingler's Journal, 247. 9.) *G. H.*

Ueber Opiumprüfung. — Während die erste deutsche Pharmakopöe nur ein Opium verlangte, das getrocknet und gepulvert 10 % Morphin mindestens enthalten sollte, und die Wahl der zweckmässigsten Prüfungsart den Interessenten überliess, schreibt die zweite deutsche Pharm. zur Prüfung des Morphingehaltes eine bestimmte Methode vor, welche der vor mehreren Jahren von Flückiger vorgeschlagenen genau entspricht. Auch die neue amerikanische Pharm., die ein Opium verlangt, welches nicht weniger wie 9 % Morphin enthalten soll, giebt eine Prüfungsvorschrift, welche im Wesentlichen auf der Wasserlöslichkeit des Morphinkalks und der Zersetzung dieser Verbindung mittelst Chlorammon beruht, sich also von der alten Hager'schen Methode kaum unterscheidet.

Man konnte eigentlich voraussetzen, dass die von der Ph. germ. II. recipirte unter den vielen vorhandenen Opiumprüfungsmethoden, nach dem Grundsatze „prüfe alle und erwähle die beste", herausgegriffen sei. Dies ist jedoch nicht der Fall, denn die von der Ph. germ. II. adoptirte Methode hat bereits vor ca. 3 Jahren eine sehr beachtenswerthe abfällige Kritik von E. Mylius und später von van der Burg erfahren und hatte ersterer zu gleicher Zeit ein Opiumprüfungsverfahren veröffentlicht, nach welchem z. B. Schreiber dieses stets ganz befriedigende Resultate erhalten hat.

In neuster Zeit hat Geissler, in der Pharm. Centralhalle d. J. No. 16 bis 19, sehr eingehende, durch zahlreiche analytische Belege unterstützte Versuche veröffentlicht, die bis zur Evidenz beweisen, dass die von der Ph. germ. recipirte Methode eine unzulängliche ist, denn sie ist nicht im Stande, das Morphin vollständig und stets rein aus dem Opium abzuscheiden.

Enfin — die Opium-Prüfungs-Frage ist wiederum eine brennende geworden und es dürfte für diejenigen Collegen, welche zu

vergleichenden Untersuchungen der verschiedenen bez. Methoden schreiten wollen, nicht uninteressant sein, noch eine in den Kreis ihrer Untersuchungen ziehen zu können. Dieselbe ist von W. Bernhardt in No. 24 der „Deutsch-Amerikanischen Zeitung d. J. mit folgenden Worten empfohlen: „Um mit möglichster Genauigkeit und wenig Zeitaufwand den Morphiumgehalt eines Opiums zu ermitteln, erscheint nach vielfachen vergleichenden Versuchen das folgende Verfahren als das zweckmässigste.“

Der Methode fehlen leider die analytischen Belege, also der Beweis, dass derselben in der That der Vorzug vor allen anderen gebührt, denn auch hier, oder vielmehr hier mehr wie anderswo, beweisen eben Zahlen.

Diese Prüfungsvorschrift unterscheidet sich von der der Ph. germ. II. dadurch, dass sie das Opiumpulver mit einer grösseren Menge Wassers, bis zur Erschöpfung, auszieht, dann den Auszug concentrirt und mit wohl annähernd derselben Quantität Ammoniak, und zwar zuerst, dann aber mit ca. 8mal mehr Aether (als die Ph. germ. II.) behandelt und keinen Weingeist verwendet. Die Vorschrift lautet:

„1 g. Opiumpulver wird mit Wasser angerieben, die entstandene Lösung abfiltrirt und mit dem Ausziehen bis zur Erschöpfung fortgefahren, d. h. bis das Filtrat farblos abläuft und ein Tropfen mit Eisenchlorid keine Meconsäurereaction mehr giebt, wozu nicht mehr als 30 bis 40 C. C. Wasser erforderlich sind. Die Lösung wird darauf auf 25 C. C. concentrirt, in einem Probecylinder mit 5 Tropfen Ammoniak, dann mit 10 C. C. Aether versetzt und öfters durchgeschüttelt. Nach einstündigem Stehen wird der Aether durch Decantiren und Aufnehmen vermittelst Fliesspapier vollständig entfernt und das als krystallinisches Pulver abgeschiedene Morphium auf einem getrockneten und gewogenen Filter gesammelt. Die letzten kleinen Mengen der Mutterlauge werden durch etwas Aether verdrängt.

Nach dem Trocknen des Niederschlags auf dem Filter ergiebt sein Gewicht den Morphiumgehalt des angewandten Opiums.

Das Verfahren unterscheidet sich zu seinem Vortheil von ähnlichen gebräuchlichen dadurch, dass zur Extraction reines Wasser, nicht aber verdünnter Alkohol verwandt wird. In letzterem Fall geht ein grösserer Theil des Aethers in die wässerige Lösung über, gleichzeitig aber wird der Aether alkoholhaltig; hierdurch wird aber sowohl das ausgeschiedene Morphium narkotinhaltig, als die ätherische Narkotinlösung morphiumhaltig, eine einfache Folge der Löslichkeitsverhältnisse beider Alkaloïde, die sich durch Prüfung des Aethers und des ausgeschiedenen Morphiums nachweisen lässt.

Die Gegenwart von Morphium neben Narkotin im Aether ergiebt sich unzweifelhaft durch die Reduction von Jodsäure beim Zusatz derselben zur wässrigen Lösung der Alkaloïde; Narkotin im Mor-

phium dagegen erkennt man an der theilweisen Unlöslichkeit desselben in Kalilauge und durch die Rothfärbung des ausgewaschenen unlöslichen Theils mit Salpetersäure.

Von Wichtigkeit bei Anwendung des Verfahrens ist die zur Fällung benutzte Ammoniakmenge; ist sie zu gering, so bleibt Morphium ungefällt, im entgegengesetzten Fall löst sich eine gewisse, wenn auch geringe Menge im überschüssigen Ammoniak.“ *P.*

Das Opium denarcotisatum ist von der neuen Amerikan. Pharmacopoe aufgenommen und giebt dieselbe folgende Vorschrift zu seiner Darstellung:

100 Th. Opiumpulver werden in 1000 Th. Aether in einer wohl verschlossenen Flasche 24 Stunden unter zeitweisem Umschütteln macerirt. Hierauf wird die ätherische Lösung klar abgegossen und der Rückstand wider mit 250 Theilen Aether 12 Stunden lang behandelt, worauf ein drittesmal ebenfalls mit 250 Theilen zwei Stunden lang macerirt wird. Man sammle den Rückstand nun in einer offenen Schale, trockne ihn anfangs bei ganz mässiger Wärme, dann in etwas höherer Temperatur (85° C. nicht übersteigend) aus und mische soviel Milchzucker hinzu, dass das Gesammtproduct 100 Th. ergiebt.

100 Th. Opiumpulver, auf vorstehende Weise erhalten, müssen 14 Th. Morphin enthalten. Opium von höherem Gehalte kann in entsprechend geringerer Menge verwandt werden und findet man die zu nehmende Quantität durch Division des gefundenen Procentsatzes in 1400.

Dieses Verfahren bezweckt hauptsächlich, das Opium von seinem Narkotingehalt, sowie dem üblen Geruch zu befreien und somit demselben viele störende Nebenwirkungen zu nehmen und seinen Geschmack erheblich zu verbessern. Die physiologischen Wirkungen der durch Aether extrahirten Alkaloïde sind ausserdem theils gänzlich von denen des Morphiums verschieden, theils für die Zwecke des Arztes von gar keiner Bedeutung. Narkotin ist fast indifferent, Thebaïn dagegen verursacht in grösseren Gaben Krämpfe, selbst Tetanus. Ausserdem verliert das Opium durch die Aetherextrahirung 2 % Fette, 6 % einer kautschukartigen Substanz und 4—6 % Harz, welche Körper jedenfalls eher schädlich, wie nützlich auf die Verdauung einwirken dürften. *(D. Amerik. Ap.-Ztg. No. 24. 1883.)* *P.*

Therapeutische Notizen. — Acetal und Paraldehyd. Das Acetal, welches von Mering als Hypnotikum empfohlen wird, hat bei den von Prof. Berger in Breslau angestellten Versuchen keine befriedigenden Erfolge erzielt, dagegen hat der von Cervello zuerst eingeführte Paraldehyd günstigere Resultate ergeben. Berger empfiehlt dasselbe in allen solchen Fällen, wo das Chloralhydrat

nicht wirkt oder contraindicirt ist. Die wirksame Dosis des Paraldehyd schwankt zwischen 2 und 4 g. Es empfiehlt sich, dasselbe nach folgender Formel zu verabreichen:

R. Paraldehydi 2,0 — 4,0
Mixt. gummosae 60,0
Syr. cort. Aurantii 30,0

Mds. Die ganze Dosis auf einmal zu nehmen.

(D. Med. Ztg.) *P.*

L. Lewin's Verschreibungsweisen des Santonins.

1. R. Santonini 0,2
Ol. Cocos 60,0.*
S. 2 — 3 m. tgl. 1 Essl.

2. R. Santonini 0,2
Ol. Amydal. dulc. 60,0
- Cinae aeth. gtt. IV
S. 2 — 3 m. tgl. 1 Essl.

3. R. Santonini 0,2
Ol. Ricini 20,0
- Cinae aeth. gtt. IV
S. 2 — 3 m. tgl. 1 Theel.

4. R. Santonini 0,2
Ol. Ricini 20,0
Ol. Cinae aeth. gtt. IV
Sacch. alb. a. s.
ut fiat pasta mollis
S. in 2 Tagen zu verbrauchen.

5. R. Capsul. gelat. elast.
Santonini 0,05
Ol. Ricini 5,0
- Cinae aeth. gtt. I
repl. No. IV
S. 2 — 3 m. tgl. 1 Kapsel.

*) Soll wohl heissen Ol. Amygdal. dulc. 60,0.

(Durch D. Med. Ztg.) *P.*

Ichthyol (nach den Mittheilungen von P. G. Unna und Rudolf Schröter in No. 11 und 12 der Monatshefte der pract. Dermat. u. D. Med. Ztg. No. 17.) Dieses neue Mittel, welches bei seiner therapeutischen Verwendung nicht nur bei Hautkrankheiten sehr erfreuliche Resultate ergeben, sondern auch bei akutem und chronischem Gelenkrheumatismus von hervorragender Wirksamkeit war, so dass es Unna „ein Antirheumaticum ersten Ranges“ nennt, wird aus einem bituminösen, in der Nähe von Seefeld in Tyrol vorkommenden Mineral gewonnen. Dieses letztere, hell- bis dunkelbraun aussehend, enthält zwischen 10 — 60 % Bitumen und wird in Lagern, die von sogenanntem „Gallenstein“ umschlossen sind, vorgefunden. Es zeigt eine Menge deutlicher Fischabdrücke, auch werden in demselben einzelne Petrefakten von Fischen gefunden. Nach der Meinung des Geologen Prof. von Fritsch soll das Bitumen die animalischen Ueberreste von vorweltlichen Seethieren und Fischen enthalten. Obgleich diese Behauptung überraschend klingt, denn das Minerallager liegt ohngefähr 1500 bis 1600 Meter über dem Meeresspiegel, — so gewinnt sie doch, neben anderen Stützpunkten, dadurch an Wahrscheinlichkeit, dass in dem Oele die Basen des Knochentheeröls nachgewiesen werden konnten.

Jedenfalls verdankt dem erwähnten Umstande das aus dem Mineral gewonnene Präparat seinen Namen „Ichthyol.“

Die Gewinnung desselben geschieht durch trockene Destillation des bituminösen Minerals in eisernen Retorten, wobei zunächst ein theerartiges Product von höchst unangenehmem Geruche gewonnen wird, aus welchem sich bei längerem Stehen ein dunkles Oel abscheidet, welches gereinigt und dann mit conc. Schwefelsäure behandelt wird, wobei sich unter Entwicklung von schwefliger Säure ein Sulfat bildet, das von der überschüssigen Schwefelsäure und schwefligen Säure befreit, das Ichthyol vorstellt. Dasselbe sieht theerartig aus, zeigt schwach alkalische Reaction, einen eigenthümlichen kräuterartigen Geruch und ist von vaselineartiger Consistenz. Es ist zum Theil in Alkohol, zum Theil in Aether, ganz in einem Gemisch von beiden löslich. Mit Wasser emulgirt es, mit Fett und Vaseline lässt es sich in jedem beliebigen Verhältniss mischen. Das Ichthyol hat neben einem bedeutenden Sauerstoffgehalt, 10 % Schwefel in Gestalt einer Sulfosäure, welches der wesentliche Bestandtheil des Präparates zu sein scheint und an die übrigen Stoffe so eng gebunden ist, dass er nur unter Zersetzung des Ichthyols aus demselben ausgeschieden werden kann.

Die Destillation des Ichthyols ist wegen seiner leichten Zersetzlichkeit noch nicht gelungen, daher auch der Nachweis chemisch genau charakterisirter Körper in demselben noch nicht möglich gewesen.

Bei Hautkrankheiten verordnet Unna in Salbenform

Rp. Lithargyri 10,0
coque cum
Aceti 30,0
ad remanent 20,0 et adde
Olei Olivarum
adipis ann. 10,0
Ichthyoli 10,0
M. f. u.

Bei Anginen zu Einpinselung und Einspritzung des Rachens

Rp. Ichthyoli 5,0
Aetheris 50,0
MS. Stündl. einmal zur Ausspritzung des Rachens. *P.*

Die Verwendung arzneihaltiger Gelatinen bei Hautkrankheiten. Die Schwierigkeit, bei Patienten mit ausgebreiteten Hautleiden die verordneten Salben und Pflaster so anzuwenden, dass dieselben ihrem Berufe nachgehen können, veranlasste Pick und durch dessen Anregung Unna und Beiersdorff, alle flüchtigen und festen Substanzen, deren oberflächliche Hautwirkung gewünscht wird, mit Gelatine zu verbinden. Um der Sprödigkeit und dem Zerreissen der Gelatineüberzüge zu begegnen, wird der Mischung Glycerin zugesetzt. Das Verhältniss von Gelatine und Glycerin muss sich

jedoch, um eine brauchbare Gallerte zu erzielen, nach der Art des zuzusetzenden arzneilichen Stoffes und seiner Quantität richten. Es werden Gallerte mit 5—10 und 20 % Gelatine empfohlen. Gelatine und Glycerin werden im Wasserbade geschmolzen und dann Chrysarobin, Tannin oder Pyrogallussäure, welche meist in Anwendung kommen, unter sorgfältigem Rühren zugesetzt und zwar nach folgenden Formeln:

Chrysarobin (Pyrogallussäure, Tannin)	5 %	5 %	5 %
Gelatine . . .	5 -	10 -	20 -
Glycerin . . .	90 -	85 -	75 -

(D. Med. Ztg.) *P.*

Paraffinverband. Whitson empfiehlt im Glasgow. med. Journ. 1883 für länger zu tragende Contentivverbände das Paraffin, welches er geschmolzen von Gazebinden aufsaugen lässt. Mit diesen Binden umgiebt er z. B. Klumpfüsse, nachdem Redressement, Distorsionen etc. — Durch Aufgiessen von kaltem Wasser wird der Erstarrungsprocess beschleunigt. Durch Schmelzen lässt sich das einmal gebrauchte Paraffin immer wieder verwenden. Bei seiner grossen Adaptionsfähigkeit ist ein Wundscheuern sehr selten und kaum zu fürchten. *(Durch D. Med. Ztg.)* *P.*

Die Holzwolle als neuen Verbandstoff empfiehlt Prof. Bruns in Tübingen in der Berl. klin. Wochenschr. 20—1883; dieselbe wird aus dem Holzstoffe der Weiss- oder Edeltanne bereitet und, da Bruns die Sublimat-Antisepsis der Carbol-Antisepsis vorzieht, mit $^1/_2$ % Sublimat und 5 % Glycerin präparirt. Die Holzwolle stellt eine äusserst zarte und lockere, dabei elastische, weisse Masse vor, welche Flüssigkeiten gegenüber eine grosse Aufsaugungsfähigkeit besitzt und wegen ihrer absoluten Reinheit vor den neuerdings zu Verbänden empfohlenen Materialien, wie Asche, Sand, Torf, Torfmoor, den Vorzug verdient, dadurch aber, dass sie nach dem Aufsaugen wiederum eine rasche Austrocknung des Verbandes zulässt, sich für den Dauerverband vorzüglich eignet. *P.*

Ueber Bleivergiftung durch von Smyrna bezogenen, besonders bei Matrosen sehr beliebten Schnupftabak, welcher „unglaubliche Mengen" Blei enthalten soll, berichtet Dr. Stefan Paulay in Dignano in der Wien. med. Presse 1—4. 1883. *(Durch D. Med. Ztg.)* *P.*

Praktische Notizen. — Um Borsäure leicht zu pulverisiren, wird von der D. Am. Apotheker-Ztg. empfohlen, den dazu zu verwendenden Mörser durch Verbrennen von hineingegossenen Spiritus zu erwärmen und dann der hineingethanen Borsäure eine Kleinigkeit Glycerin zuzusetzen.

Um die Mörser nach dem Gebrauche von Jodoform oder Moschus zu reinigen, sollen dieselben nach Apotheker Rieaur in Lyon mit Sägespähnen, die mit roher Carbolsäure imprägnirt sind, gut ausgerieben und dann mit Wasser gewaschen werden. *(D. Am. Ap.-Ztg.)* *P.*

Zersetzung benzilartiger Körper durch Cyankalium. — Verreibt man nach Fr. Jourdan Benzil unter Alkohol mit etwas Cyankalium, so entsteht eine bräunlich rothe, klare Lösung, welche nach einiger Zeit breiig erstarrt. Wasserzusatz scheidet daraus ein mit einem festen Körper durchsetztes Oel ab. Der feste Körper erwies sich als Benzoïn, während der flüssige Theil aus Benzaldehyd und Benzoësäureäthyläther bestand.

Die Wirkung des Cyankaliums ist in diesem Falle unverkennbar eine fermentähnliche, da dasselbe bei der Reaction keine Veränderung erleidet und in geringer Menge genügt, um beträchtliche Quantitäten Benzil umzuwandeln. Diese Reaction ist nicht auf das Benzil beschränkt, sie scheint vielmehr für alle Verbindungen gültig zu sein, welche die Gruppe CO — CO enthalten. *(Ber. d. d. chem. Ges. 16, 658.)* *C. J.*

Platinirtes Magnesium scheint nach M. Ballo ein gutes Reductionsmittel zu sein. Als er zu einigen C.C. H^2O Nitrobenzol und dann soviel Alkohol hinzufügte, dass Lösung erfolgte, erzeugte Mg auf Zusatz eines Tropfens $PtCl^4$ schwache Gasentwickelung. Die von $Mg(OH)^2$ und überschüssigem Mg abfiltrirte Flüssigkeit enthielt Anilin. Die Reduction war vollständig.

Behufs Nachweises von $C^6H^5NO^2$ ist diese Reaction vortheilhafter, als jene mittelst Metallen und Säuren, indem man die Base sofort im freien Zustande erhält. Die Untersuchung wird fortgesetzt. *(Ber. d. d. chem. Ges. 16,694.)* *C. J.*

Eine neue Synthese des Anthracens entdeckten R. Anschütz und F. Eltzbacher.

Bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Tetrabromäthan in Benzollösung lässt sich aus dem Reactionsproduct mit Leichtigkeit ein in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslicher Kohlenwasserstoff isoliren, welcher sich als Anthracen erwies. Man kann folgende Reaction annehmen:

$$2\,C^6H^6 + C^2H^2Br^4 = 4\,HBr + C^{14}H^{10}.$$

(Ber. d. d. chem. Ges. 16,623.) *C. J.*

Zur Theorie der Phosphorescenzerscheinungen. — Br. Radziszewski prüfte einige Hundert Körper auf ihr Leuchtungsvermögen und theilte sie in 2 Gruppen: 1) in solche, die auf Zusatz von Alkalien alsdann leuchten, wenn sie activen Sauerstoff, der unter

Einfluss irgend eines Erregers, z. B. Sonnenlicht, in ihnen gebildet wird, schon enthalten, und 2) in solche, welche auf Zusatz von Alkalien activen Sauerstoff selbst bilden und sich mit ihm verbindend phosphoresciren. Zur ersten Gruppe gehören verschiedene Kohlenwasserstoffe, wie die aromatischen, die Terpene u. s. w., zur zweiten Aldehyde oder solche Körper, die mit Alkalien behandelt Aldehyde regeneriren z. B. Sophin. Hierzu gehört auch das Leuchten von Phenanthrenchinon in alkoholischer KOH-Lösung. Auch hier entsteht ein aldehydartiger Körper:

$$\begin{array}{l} C^6H^4-CO \\ | \qquad\quad | \\ C^6H^4-C \end{array} + KOH = \begin{array}{l} C^6H^4-CO^2K \\ | \\ C^6H^4-COH, \end{array}$$

der sich alsdann wie Aldehyde überhaupt verhält. *(Ber. d. d. chem. Ges. 16, 597.)* *C. J.*

Eine neue Reaction der Aldehyde entdeckten F. Penzold und E. Fischer. Beim Vermischen von diabetischem Harn mit einer alkalischen Lösung von Diazobenzolsulfosäure trat nach 10 bis 15 Minuten eine rothe Farbe auf, die allmählich einen violetten Ton annahm. Dasselbe Verhalten zeigte eine Lösung von reinem Traubenzucker, und erkannten die Verfasser die Reaction als eine allgemeine der Aldehyde, zu deren Nachweisung sie verwandt werden kann. Man löst zur Probe die Diazobenzolsulfosäure in etwa 60 Theilen kalten Wassers und wenig Natronlauge, fügt die mit verdünntem Alkali vermischte Substanz und einige Körnchen Natriumamalgam hinzu und lässt die Lösung ruhig stehen. Bei Anwesenheit eines Aldehydes zeigt sich nach 10—20 Minuten die rothviolette Farbe. Beim Bittermandelöl ist dieselbe noch in der Verdünnung von 1 : 3000 mit voller Sicherheit zu erkennen. *(Ber. d. d. chem. Ges. 16, 657.)* *C. J.*

Ueber die Bildung von Acetol aus Zucker berichten A. Emmerling und G. Loget.

Entwässerter reiner Traubenzucker wird in einer Retorte geschmolzen und festes KOH in kleinen Antheilen eingetragen (auf 100 Zucker nicht über 50 KOH); unter heftiger Reaction und Entwickelung empyreumatischer Dämpfe destillirt eine Flüssigkeit über, welche Fehling'sche Lösung in der Kälte reducirt.

Aus dem Destillat lässt sich durch Fractioniren eine brennbare, bei ca. 80° siedende Flüssigkeit abscheiden, über welche sich die Verfasser nähere Mittheilung vorbehalten.

Die reducirende Substanz in dem wässerigen Rückstande des Destillats enthielt Acetol, das sich in seinen Reactionen mit dem aus Aceton als identisch erwies.

Auch mit Rohrzucker erhält man leicht ein stark reducirendes Destillat. Die Reaction ist eine viel heftigere, und auf 75 Theile Rohrzucker werden zweckmässig nicht mehr als 15 Theile KOH verwendet. *(Ber. d. d. chem. Ges. 16, 837.)* *C. J.*

Chlorkalk und analoge Körper. — Kraut bestritt vor kurzem die durch die Arbeiten von Lunge und Schaeppi festgestellte Formel des Chlorkalks Cl-Ca-OCl. Das Hauptargument von L. und S. für diese Formel, welche freies Chlorcalcium ausschliesst, war, dass es mit Leichtigkeit gelingt, durch CO^2 fast sämmtliches Chlor auszutreiben. Kraut behauptet dagegen, dass man das Chlor des $CaCl^2$ durch ein Gemenge von Kohlensäure und unterchloriger Säure, wie es bei der Reaction von CO^2 auf Chlorkalk entstehen müsse, austreiben könne:

$$CaCl^2 + Cl^2O + CO^2 = CaCO^3 + 4\,Cl.$$

K. sucht ferner zu beweisen, dass die Annahme eines Doppelsalzes, bei welchem Ca zwei Säurereste bindet, unstatthaft sei, weil man mit dem einwerthigen Lithium einen dem Chlorkalk völlig analogen Körper erhalten könne.

Dem gegenüber beweisen Lunge und Naef, dass $CaCl^2$ bei gewöhnlicher Temperatur von unterchloriger Säure in ganz erheblichem Maasse zersetzt wird nach der Gleichung:

$$CaCl^2 + Cl^2O = CaOCl^2 + Cl^2;$$

es bildet sich also Chlorkalk.

Diese Bildung macht aber Kraut's Annahme einer gemeinschaftlichen Reaction von Cl^2O und CO^2 ganz überflüssig, zeigt vielmehr, dass dieselbe nur eine Vermengung zweier nach einander sich abspielender Vorgänge ist. Bezüglich des Chlorlithions LiCl + LiOCl heben die Verf. hervor, dass dasselbe durchaus kein Analogon des Chlorkalks ist.

Während man diesen durch CO^2 in wenigen Stunden mit grösster Leichtigkeit zersetzen kann, hat CO^2 auf Chlorlithion selbst bei tagelangem Durchleiten bei gewöhnlicher Temperatur so gut wie gar keine Einwirkung und macht selbst bei langandauernder Temperaturerhöhung nur sehr wenig Chlor frei, wobei das Chlorlithion im übrigen theils unter Bildung von chlorsaurem Salz, theils unter Freiwerden von Sauerstoff zerfällt.

Positiv gestützt wird ausserdem die Formel Cl-Ca-OCl durch einen ganz analogen Chlorstrontian, den die Verfasser darstellten. *(Ber. d. d. chem. Ges. 16, 840.)* *C. J.*

Bestimmung von Salicin in der Weidenrinde. — Den Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Michigan entnehmen wir von Maximilian Gessler stammende vergleichende Untersuchungen von 10 verschiedenen Proben Weidenrinde auf den Gehalt an Salicin; dieser fand sich von 1,06 bis

3.13 Proc. schwankend und beträgt durchschnittlich 2,34 Proc. auf die trockene, von der Korkschicht befreite Rinde berechnet. Zur Untersuchung werden 20 Theile grobgepulverte Rinde mit 100 Th. Wasser und 2 Th. Kalkhydrat 24 Stunden lang warm digerirt, gepresst, das Filtrat zur Trockne verdampft, mit 5 Th. Thierkohle gemischt und mit 80 Proc. Weingeist extrahirt, der Auszug eingetrocknet, in Wasser gelöst und in dieser Lösung das Salicin durch einviertelstündiges Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Glucose übergeführt; die Glucose wird nach dem Permanganatverfahren volumetrisch bestimmt, und die gefundene Menge auf die äquivalente Menge Salicin umgerechnet, das zur Glucose sich verhält, wie die Aequivalente 286 zu 180. *(The Quinologist. Vol. I. No. 4. p. 112.)*
M.

Eine neue Fälschungsart von Nelken. — Bei einem von Zanzibar bezogenen Posten Nelken fanden sich in London einige Säcke künstlich nachgemachter Nelken, aus weichem Holze mittelst Maschinen zierlich gearbeitet, dunkel gefärbt und mit einer Lösung von Nelkenöl imprägnirt; wie weitere Erhebungen ergaben, wurden diese Falsificate aus Amerika nach Zanzibar eingeführt. *(Propical Agriculturist. — The Quinologist. Vol. I. No. 4. pag. 107.)* *M.*

Bestimmung von Schwefelwasserstoff und Kohlensäureanhydrit in rohem Leuchtgas. — Bei der Analyse von rohem Leuchtgas durch die Bunsensche Absorptionsmethode wird der von dem Braunstein absorbirte Theil des Gases als Schwefelwasserstoff, der vom Aetzkali absorbirte als Kohlensäureanhydrit angesehen; man erhält dann bei Verwendung eines Absorptionsapparates nach Frankland und Ward mit einer Braunsteinkugel und flüssigem Aetzkali nach Beobachtung von L. T. Wright stets geringere Zahlen, als wenn man die Absorbtion successiv vor sich gehen lässt bei Anwendung trockenen Kalis. Einigermaassen wird die Differenz ausgeglichen, wenn man die Mangankugel vor der Verwendung zur Absorption einem Strome gereinigten Leuchtgases aussetzt; als noch genauer empfiehlt Wright folgendes Verfahren:

Das getrocknete und durch Phosphorsäure von Ammon befreite rohe Gas lässt man durch zwei U-Röhren streichen, deren erstere zur Hälfte mit grob zerstossenem Kupferphosphat, zur andern Hälfte mit Calciumchlorid gefüllt ist, während die zweite durch 18 stündiges Liegen an der Luft schwach feucht gewordenen Natronkalk und Calciumchlorid enthält. Die Gewichtszunahme der ersten Röhre ergiebt den Schwefelwasserstoff, die der zweiten Kohlensäureanhydrit. Vor der Absorption lässt man 3 Cubikfuss trocknes, reines Leuchtgas durch den Apparat streichen, um die Reagentien zu sättigen. Die Summe der so bestimmten Gase ist stets grösser als die bei gleichzeitiger Absorption der beiden Gase gefundene; eine 6 Zoll lange

mit Kupferphosphat gefüllte U-Röhre vermag 1,2 g. H^2S, eine ebensogrosse mit Natronkalk gefüllte 1,1 g. CO^2 zu absorbiren. *(Chemical Society. — The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 668 p. 850.)* *M.*

Ueber Nachweis von Aceton im Harn hat Vitali eine Studie veröffentlicht. Schon längst ist die Braunfärbung eines Harns durch Eisenchlorid als durchaus ungenügender Beweis für die Gegenwart von Aceton erkannt worden, da auch manche andere Körper, z. B. Acetate eine ähnliche Färbung hervorzurufen im Stande sind. Man griff nun nach der Jodoformbildung und es ist ja in der That leicht, die Jodoformbildung in Aceton enthaltenden Flüssigkeiten durch Erwärmen mit schwach gelblicher Jodjodkaliumlösung hervorzurufen und die Identität des entstandenen Jodoforms nicht allein durch das Mikroskop, sondern mit noch grösserer Schärfe durch eine von Vitali angegebene Reaction festzustellen. Giesst man nämlich nach dem Absetzen des muthmaasslichen Jodoformniederschlags die klare Flüssigkeit ab und bringt zu dem trüben Rest ein Körnchen Aetzkali und eine Spur Thymol, so tritt beim vorsichtigen gelinden Erwärmen eine hübsche Violettfärbung ein. Schade nur, dass nicht etwa nur Aceton allein, sondern auch noch andere Körper zur Jodoformbildung bei weiter oben angedeuteter Behandlung Veranlassung geben, so dass ein positives Resultat der Thymolprobe noch keinen absoluten Schluss auf Anwesenheit von Aceton gestattet. Von solchen Verbindungen, welche mit alkalischer Jodjodkaliumlösung Jodoform geben und im Harne enthalten sein können, ist besonders Aethylalkohol und Aldehyd zu erwähnen. Doch ist es auch hier gelungen, unterscheidende Merkmale zu finden. Während nämlich schon das kleinste Tröpfchen Aceton in 20 C. C. wässriger Flüssigkeit vertheilt mit 1—2 C. C. blassgelber Jodjodkaliumlösung versetzt sofort ein gelblichweisses Pulver ausscheidet, welches sich bei der Thymolprobe als Jodoform charakterisirt und seiner mikroskopischen Gestalt nach nahezu amorph erscheint, so bedarf es beim Alkohol einer grösseren Menge und stundenlanger Zeit zur Ausfällung und das Product besteht aus wohlausgebildeten sechsseitigen Tafeln oder sechsstrahligen Sternen. Schwieriger gestaltet sich die Sache hinsichtlich der Unterscheidung von Aceton und Aldehyd, denn bei letzterem tritt die Jodoformausscheidung in gleicher Verdünnung und ebenso rasch ein wie beim Aceton selbst. Man nimmt hier, nachdem einmal durch die Jodoformprobe der Beweis erbracht ist, dass entweder Aceton oder Aldehyd zugegen sei, seine Zuflucht zu einer ganz anderen, zwar nicht allein diese beiden Verbindungen von einander unterscheidenden Reaction, wobei es jetzt ganz gleichgültig erscheint, dass dieselbe nur zur Unterscheidung des sich hierin gleich verhaltenden Alkohols und Acetons vom Aldehyd geeignet ist. Sie beruht auf der Bildung von Molybdän-Aethyldisulfocarbonat, welche bei Anwesenheit von

Aceton oder Alkohol, aber nicht bei derjenigen von Aldehyd eintritt und nach folgendem Verfahren hervorgerufen wird. Zu der zu untersuchenden Flüssigkeit wird etwas Aetzkali nebst ganz wenig Schwefelkohlenstoff gebracht, einige Augenblicke geschüttelt, wobei Gelbfärbung eintritt, und nun ein Tropfen von einer mit Schwefelsäure schwach sauer gemachten Ammoniummolybdatlösung hinzugefügt. Es tritt sofort eine violettrothe Färbung ein, welche beim Schütteln mit Schwefelkohlenstoff an diesen übergeht. Aldehyd verhält sich bei gleicher Behandlung ganz verschieden und färbt die Flüssigkeit in Folge von Reduction der Molybdänsäure blaugrün. Hat also die Jodoformprobe gezeigt, dass Aldehyd oder Aceton vorhanden sein müsse, so zeigt die Molybdänprobe, welcher von diesen beiden Körpern zugegen ist. Bei der practischen Harnuntersuchung wird man so verfahren, dass 100 C.C. Harn mit 2—3 C.C. Salzsäure destillirt, 15 C.C. Destillat aufgefangen werden und zu einem Theil hiervon Jodjodkaliumlösung gesetzt wird. Entsteht nicht alsbald eine Trübung, so sind Aldehyd und Aceton ausgeschlossen. Anderen Falles aber unterwirft man eine grössere Harnmenge der Destillation und Fractionirung und rectifirt schliesslich über Chlorcalcium, worauf man mit dem Product die Molybdänprobe anstellt. Fällt dieselbe für Aceton negativ aus, so muss Aldehyd im Harn vorhanden gewesen sein, fällt sie aber positiv aus, so ist die Anwesenheit von Aceton bewiesen, ohne jedoch das gleichzeitige Vorhandensein von Alkohol auszuschliessen. Zur Lösung dieser letzten Frage müssen specielle Trennungsmethoden angewendet werden. *(L'Orosi, 1883, W. 4, pag. 109.)* Dr. *G. V.*

Ueber die Natur der Ptomaïne befinden sich die Meinungen der Gelehrten noch keineswegs in voller Uebereinstimmung, sogar die Alkaloïd-Bezeichnung wird ihnen noch streitig gemacht. Casali erinnert daran, dass man diese Verbindungen zu Alkaloïden stempelte auf Grund ihrer Ableitung von Proteïnkörpern, dann weil sie in ähnlicher Weise wie Pflanzenalkaloïde aus dem sie enthaltenden Materiale ausgezogen werden, weil sie mitunter alkalisch reagiren und eine Angabe der allgemeinen Alkaloïdreaktionen geben, endlich weil sie Thieren injicirt Vergiftungserscheinungen hervorrufen, welche mit denen der giftigen Pflanzenalkaloïde Verwandtschaft zeigen. Es darf aber die Möglichkeit nicht übersehen werden, dass Beziehungen existiren können zwischen den menschlichen Cadaveralkaloïden und den Resten oder Modificationsproducten solcher Pflanzenbasen, welche das betreffende Individuum während seines Lebens genossen und in irgend einem Organe aufgespeichert hat. Man denke an übermässigen Kaffee- oder Tabakgenuss, an therapeutische Behandlung mit Chinin oder Opiaten. Von ganz besonderem Gewicht aber dürfte der Umstand sein, dass es noch niemals gelungen ist, aus den Cadavern zweier verschiedener Individuen zwei unter einander in allen physikalischen, chemischen und physiologischen Eigenschaften übereinstimmende Ptomaïne zu isoliren. Kurzum, über eigentliche Ab-

stammung, Bedeutung, Entstehung und chemische Natur der Cadaveralkaloïde scheint das letzte Wort noch nicht gesprochen. *(Annali di Chim. appl. alla Pharm. ed alla Medic. Marzo 1883. p. 147.)* Dr. *G. V.*

Die Alkaloïde der Angusturarinde. — Bei längeren Untersuchungen falscher Chinarinden bekamen Körner und Böhringer auch eine Sorte in die Hände, welche von Flückiger und Harz als ächte Angustura erkannt wurde. Die Versuche, ein Alkaloïd aus derselben zu gewinnen, waren von vollständigem Erfolge begleitet und zwar sind die in der Rinde enthaltenen Alkaloïde darin im freien Zustande enthalten. Aus dem aetherischen mit verdünnter Kalilösung gewaschenen Auszuge scheiden sich auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure oder Oxalsäure die betreffenden Salze eines der Alkaloïde, des Cusparins, als krystallinischer gelber Niederschlag aus, welcher aus kochendem Alkohol umkrystallisirt prachtvoll grüngelbe Nadeln liefert. Sowohl die genannten Salze als auch diejenigen, welche das Cusparin mit Salpetersäure und den Wasserstoffsäuren liefert, behalten ihre gelbe Farbe nicht nur bei wiederholten Krystallisationen, sondern auch bei der Behandlung mit Thierkohle bei. Wird dagegen aus ihnen das Alkaloïd abgeschieden und letzteres mehrmals aus Petroleumäther umkrystallisirt, so erscheinen die jetzt aus dem Alkaloïd hergestellten Salze nicht mehr gelb, sondern farblos, sei es, dass bei den vorausgehenden Proceduren ein ursprünglich noch vorhandener gelber Körper entfernt, oder eine isomere Modification des Alkaloïds gebildet oder endlich eine tiefer einschneidende Aenderung erzielt worden ist. Die Formel des Cusparins berechnet sich = $C^{19}H^{17}NO^{3}$. Von seinen Salzen ist nur das Acetat und noch mehr das Tartrat in Wasser erheblich löslich. Bei Behandlung mit Kali spaltet sich das Cusparin in ein neues in hochglänzenden schneeweissen Nadeln krystallisirendes Alkaloïd und in eine gut krystallisirende aromatische Säure.

Wird die Mutterlauge, welche von dem ursprünglich aus dem aetherischen Auszug der Rinde ausgeschiedenen Oxalat oder Sulfat des Cusparins getrennt wurde, in geeigneter Weise weiter behandelt, so kann noch ein zweites Alkaloïd, das Galipeïn, daraus erhalten werden, welches aus Ligroïn in weissen Nadeln krystallisirt und ebenfalls schön grüngelb gefärbte Salze liefert, die sich von denen des Cusparins durchweg durch grössere Löslichkeit unterscheiden. Besonders das Sulfat löst sich verhältnissmässig leicht in Wasser und krystallisirt daraus in stattlichen Prismen. Die Zusammensetzung des Galipeïns entspricht der Formel $C^{20}H^{21}NO^{3}$.

Ausser diesen beiden konnten die Autoren noch die Anwesenheit eines dritten Alkaloïds in der Angusturarinde constatiren, welches gleichfalls krystallisirbar, weniger leicht in Aether löslich ist, und dessen Salzlösungen eine ausgesprochen himmelblaue Fluorescenz besitzen. *(Annali di Chimica appl. Farm. Med. April 1883. pag. 201.)*

Dr. *G. V.*

Trichlorphenol als Antisepticum anzuwenden, wird in einer Petersburger Inauguraldissertation von Dr. Dianin lebhaft empfohlen und gleichzeitig eine neue Bereitungsweise für diesen Körper angegeben, welche darin besteht, zu einer concentrirten wässerigen Phenollösung allmählich eine gesättigte Auflösung von Chlorkalk zu bringen und dann Salzsäure zuzusetzen, wodurch ein farbloser voluminöser Niederschlag von Trichlorphenol sich ausscheidet. Dasselbe löst sich in 116 Theilen Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff. Die von dem Autor angestellten Versuche bewiesen vorzügliche antiseptische Eigenschaften des Trichlorphenols und übertrifft es hierin die Wirkung der Carbolsäure um das fünfundzwanzigfache. Seine schwachen, etwa 0,02 Procent enthaltenden Lösungen genügen, um die geistige Gährung abzuschneiden; dieselbe wird selbst dann noch erheblich verlangsamt, wenn die betreffende Flüssigkeit nur 0,007 Procent Trichlorphenol enthält. Die ammoniakalische Harnzersetzung wird durch einen Zusatz von 0,25 Procent Trichlorphenol aufgehalten. In Fällen ausgedehnter gangränöser Processe wirkt dieser Körper als mächtiges Antisepticum, dessen Effect Carbolsäure, Thymol, Salicylsäure, Chlorkalk, Magnesiasalze u. s. w. weit übertrifft. Weitere angenehme Eigenschaften des Trichlorphenols sind seine ausgezeichnete Wirksamkeit zur Bekämpfung übler Gerüche, sowie der Umstand, dass es selbst in concentrirteren Lösungen angewendet die Gewebe nicht reizt, wesshalb denn auch phagedänische Geschwüre ohne schlimme Nebenerscheinungen und erfolgreich mit 2,5 procentiger Lösung des Trichlorphenols in Glycerin behandelt werden. *(Annali di Chimica applicata alla Pharmacia ed alla Medicina, 1883, April. pag. 244.)* Dr. *G. V.*

Kinogummi. — Verschiedene Autoren haben in den verschiedenen Kinosorten Brenzcatechin nachgewiesen, während wiederum von andern dies verneint und behauptet wurde, dass das Brenzcatechin blos mit Protocatechusäure verwechselt wurde.

Um Klarheit in die verschiedenen Ansichten zu bringen, hat neuerdings A. Kremel nach der von Etti angegebenen Methode verschiedene Kinosorten geprüft, fand darin aber weder Brenzcatechin noch das von Etti angegebene Kinoin. Er fand jedoch beides nicht und das Resultat seiner Arbeit war stets entweder reine Protocatechusäure, oder solche mit Gallussäure gemischt.

Preusse hat nachgewiesen, dass nur Brenzcatechin aus alkalischer Lösung in Aether übergeht, während Protocatechusäure, die sonst mit Brenzcatechin dasselbe Verhalten zeigt, nur aus saurer Lösung in Aether übergeht. Aus Malabar- und Eucalyptuskino gelang es aus angesäuerter wässriger Lösung mittelst Aether einen krystallisirbaren Körper von saurer Reaction abzuscheiden, der in wässriger Lösung gleich dem Brenzcatechin mit Eisenchlorid grün und auf

Zusatz von Natriumbicarbonat violett wurde, demnach Potocatechusäure ist.

Aus Buteakino und aus Kinogummi von Coccoloba uvifera wurde auf dieselbe Weise ein krystallisirbarer Körper von neutraler Reaction erhalten, der ebenfalls Eisenchlorid grün färbte; aber auf Zusatz von Natriumbicarbonat fiel Eisenoxyd.

Aus den Eucalyptuskinosorten wurde neben Protocatechusäure auch Gallussäure erhalten und scheint letztere constant darin vorzukommen. *(Pharm. Post. Jahrg. XVI. pag. 117.)* *C. Sch.*

Gossypium medicatum. — Gossypium haemostaticum. Man löse 2 Thle. Alaun in 12 Thln. Wasser, füge 2 Thle. Eisenchloridlösung hinzu, gebe in die Mischung die genügende Menge gereinigter Baumwolle und trockene dieselbe bei circa 60° C.

Gossypium haemostaticum et antisepticum. Gereinigte Watte wird mit einer Lösung von 5 Thln. Tannin, 4 Thln. Phenol und 50 Thln. Alkohol getränkt etc.

Gossypium boracicum. Lösung von 10 Thln. Borsäure in 90 Thln. Wasser, Baumwolle 9,5 etc.

Gossypium salicylicum. Mit einer Lösung von 10 Thln. Salicylsäure, 100 Thln. starkem Alkohol und 1 Thl. Glycerin werden 10 Thle. Watte getränkt.

Gossypium Jodoformicum. 2 Thle. Jodoform werden in 10 Thln. Aether gelöst, 20 Thle. starker Alkohol hinzugefügt, dann 10 Thle. Glycerin und mit dieser Mischung 30 Thle. gereinigte Watte getränkt und durch Liegen an der Luft getrocknet.

Gossypium purificatum. Käufliche Baumwolle wird 10 Minuten in Benzol macerirt, gut ausgepresst und an der Luft getrocknet. *(Canadian Jour. Pharmaceut. Post. Jahrg. XV. pag. 60.)*
C. Sch.

Atropin. — Einer sehr eingehenden Arbeit Ladenburg's sind nachstehende, wesentlichste Mittheilungen entnommen.

Bekanntlich spaltet sich das Atropin unter dem Einflusse kochenden Barytwassers in Tropin und Tropasäure nach der Gleichung:

$$C^{17}H^{23}NO^{3} + H^{2}O = C^{8}H^{15}NO + C^{9}H^{10}O^{3}.$$

Synthese des Atropins. Wird Tropin in Wasser gelöst, mit Tropasäure neutralisirt und die Lösung verdampft, so erhält man im luftverdünnten Raume aus dem mit absolutem Alkohole aufgenommenen Rückstande das tropasaure Tropin krystallisirt. Dasselbe übt auf das Auge selbst in 10 procentiger Lösung kaum eine Wirkung aus. Durch Behandeln mit wasserentziehenden Mitteln — am besten erwies sich vielfaches Versetzen und Wiedereindampfen

mit verdünnter Salzsäure — wird das tropasaure Tropin in Atropin verwandelt, welches sich sowohl in seinen chemischen, wie auch in seinen physiologischen und mydriatischen Eigenschaften mit dem natürlichen vollständig identisch zeigte.

Homatropin oder Phenylglycolyltropeïn entsteht in ähnlicher Weise aus dem Tropin, wenn man die wässerige Lösung desselben mit Mandelsäure sättigt und dann mit HCl wie oben behandelt. Es hat die Zusammensetzung $C^{16}H^{21}NO^{3}$ und wirkt fast ebenso energisch auf die Pupille als das Atropin; diese Wirkung verschwindet aber verhältnissmässig sehr rasch wieder.

Pseudoatropin oder Atrolactyltropeïn bildet sich auf dieselbe Weise aus atrolactylsaurem Tropin; es hat die Zusammensetzung $C^{17}H^{23}NO^{3}$, bildet glänzende, bei 119—120° schmelzende Nadeln und ist mit dem Atropin isomer.

Salicyltropeïn $C^{15}H^{19}NO^{3}$, aus Salicylsäure und Tropin, bildet weisse seideglänzende Blättchen. Es ist auf die Pupille ohne Wirkung. Mit ihm isomer sind die analog erhaltenen Oxy- und Paroxybenzoyltropeïn.

Synthese der Tropasäure. Die Tropasäure wurde auch synthetisch dargestellt, indem zunächst Acetophenon in Aethylatrolactinsäure übergeführt wurde und diese dann weiter in Atropasäure. Durch Addition von unterchloriger Säure an diese und Reduction der so entstehenden gechlorten Tropasäure wurde reine bei 117 bis 118° schmelzende Tropasäure $C^{9}H^{10}O^{3}$ erhalten. Ihr kommt nach dem Verfasser die Constitutionsformel

$$C^{6}H^{5}CH\begin{matrix}CH^{2}OH\\COOH\end{matrix} \text{ zu.}$$

Tropin. Für das Tropin gelangt Ladenburg durch eine Reihe von Umsetzungen zu der Formel $C^{5}H^{7}(C^{2}H^{4}OH)NCH^{3}$.

Er wird nunmehr versuchen, auch das Tropin synthetisch darzustellen und zwar aus dem Pyridin oder Piperidin. *(Liebig's Ann. Chem. 217, 74—149.)* *C. J.*

Die Einwirkung von Salzsäure auf Caffeïn studirte E. Schmidt. Die Zersetzung beginnt bei ca. 240° und erfolgt nach der Gleichung:

$$C^{8}H^{10}N^{4}O^{2} + 6H^{2}O = NH^{3} + 2CH^{3}NH^{2} + C^{3}H^{7}NO^{2} + CH^{2}O^{2} + 2CO^{2},$$

also in Ammoniak, Methylamin, Sarkosin, Ameisensäure und Kohlensäureanhydrit.

Ganz analog wirken die Lösungen von KHO oder $Ba(HO)^{2}$, nur dass hierbei in erster Linie das Caffeïn unter Abspaltung von CO^{2} in Caffeïdin zerlegt wird

$$C^{8}H^{10}N^{4}O^{2} + H^{2}O = CO^{2} + C^{7}H^{12}N^{4}O,$$

welches letztere dann ($+ 5H^2O$) weiter zerlegt wird bei längerer Einwirkung in Ammoniak, Methylamin, Sarkosin, Ameisensäure und CO^2. *(Liebig's Ann. Chem. 217, 270.)* C. J.

Theobromin lässt sich nach E. Schmidt und H. Pressler aus käuflichem entöltem Cacao sehr leicht darstellen. Entölter Cacao wird mit seinem halben Gewicht frisch bereiteten Kalkhydrates gemengt und am Rückflusskühler wiederholt mit 80 procentigem Alkohol ausgekocht. Nach dem Erhalten des fast farblosen Filtrates scheidet sich bereits ein Theil des Theobromins als rein weisses krystallinisches Pulver aus, während der Rest nach dem Abdestilliren des Alkohols leicht gewonnen und durch Umkrystallisiren gereinigt wird. Das Theobromin $C^7H^8N^4O^2$ enthält kein Krystallwasser, sublimirt gegen 290°, ohne zuvor zu schmelzen und ohne dabei eine merkliche Zersetzung zu erleiden.

Salzsaures Theobromin $C^7H^8N^4O^2$, $HCl + H^2O$ bildet farblose, durchsichtige Krystallnadeln; ebenso zusammengesetzt ist das bromwasserstoffsaure Salz.

Erhitzt man eine alkoholische Lösung gleicher Moleküle von Theobromin, Jodmethyl und Kaliumhydroxyd im zugeschmolzenen Rohre einige Zeit lang auf 100°, so geht folgende Reaktion vor sich:

$$C^7H^8N^4O^2 + KHO + CH^3J = C^7H^7(CH^3)N^4O^2 + KJ + H^2O.$$

Es bildet sich demnach methylirtes Theobromin $C^8H^{10}N^4O^2$ oder Caffeïn, welches in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften mit dem natürlichen, aus Thee dargestellten Caffeïn völlig übereinstimmt.

Bei der Spaltung mit HCl liefert das Theobromin qualitativ dieselben Zersetzungsprodukte wie das Caffeïn (vgl. Schmidt, Caffeïn und HCl) nämlich Ammoniak, Methylamin, Sarkosin, Ameisensäure und Kohlensäureanhydrid, nur der Formel entsprechend Ammoniak und Methylamin in anderen Verhältnissen und zwar nach der Gleichung:

$$C^7H^8N^4O^2 + 6H^2O = 2NH^3 + CH^3NH^2 + C^3H^7NO^2 + CH^2O^2 + 2CO^2.$$

Dieselben Zersetzungsprodukte wurden auch nach längerem Kochen des Theobromins mit Baryumhydroxydlösung erhalten. *(Liebig's Ann. Chem. 217, 287.)* C. J.

Das Vorkommen von Caffeïn im Cacao constatirte E. Schmidt. Dasselbe scheidet sich bei der Darstellung des Theobromins aus den letzten Mutterlaugen in sehr geringen Mengen langer, nadelförmiger Krystalle aus. Durch Lösen in kaltem Benzol und Umkrystallisiren des Verdampfungsrückstandes aus heissem Wasser lässt es sich leicht in vollständiger Reinheit isoliren. *(Liebig's Ann. Chem. 217, 306.)* C. J.

Ueber Tropin berichtet G. Merling. Das Tropin wurde aus Atropin dargestellt. Es vereinigt sich mit Jodmethyl unter heftiger

Reaction zu einer harten, weissen Masse von Methyltropinjodid $C^8H^{15}NO, CH^3J$. Behandelt man die wässerige Lösung desselben mit Silberoxyd und unterwirft das Filtrat im Wasserstoffstrom der Destillation, so geht, nachdem alles Wasser entwichen, bei 240 bis 245° zähflüssiges, nicht erstarrendes Oel über, welches im wesentlichen aus Methyltropin besteht. Es hat die Zusammensetzung $C^8H^{14}(CH^3)NO$ und verbindet sich mit Jodmethyl zu Methyltropinmethyljod $C^8H^{14}(CH^3)NO, CH^3J$. Letzteres krystallisirt aus Alkohol in feinen, farblosen Nadeln, die an feuchter Luft zerfliesslich sind.

Durch Oxydation von Tropin mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung wird Tropigenin erhalten. Nach dem Ansäuren des Filtrats mit HCl wird die salzsaure Base mit Alkohol ausgezogen, während das meiste KCl zurückbleibt; durch nochmaliges Behandeln des Verdampfungsrückstandes mit absolutem Alkohol lässt es sich fast ganz rein von KCl gewinnen.

Das freie Tropigenin $C^7H^{13}NO$ bildet farblose harte, an der Luft mit Begierde CO^2 anziehende Nadeln, die bei 161° schmelzen.

Die Oxydation des Tropins mit Chromsäure verläuft, entgegen den Angaben von Ladenburg, sehr glatt und führt zu der Säure $C^8H^{13}NO^4 = C^6H^{11}N \left\{ \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} \right.$, welche Merling Tropinsäure nennt. Dieselbe besitzt die Eigenschaft, sich sowohl mit Basen als auch mit Säuren zu verbinden. Sie ist in Wasser leicht, in Weingeist und Aether nicht löslich und krystallisirt aus verdünntem Weingeist in kleinen farblosen Nädelchen. *(Liebig's Ann. Chem. 216, 329.)*

C. J.

Antimontrisulfid in wässriger Lösung. — Nach H. Schulze werden Brechweinsteinlösungen, welche im Liter nicht über 5 g. Brechweinstein erhalten durch H^2S nicht mehr gefällt; sie bleiben auch bei völliger Sättigung mit H^2S klar, färben sich jedoch tief roth.

Ein analoges Verhalten zeigen die Lösungen anderer Antimonoxydsalze, welche alle von mehr oder minder weit gehender Verdünnung an nicht mehr gefällt, sondern nur gefärbt werden. Die im Literkolben zu beobachtende Färbung einer Trisulfidlösung zeigte sich bei der Concentration 1 : 400 etwa himbeerroth, 1 : 1000 gelbroth, 1 : 10000 gelb und 1 : 100000 leicht weingelb. *(Journ. pract. Chem. 27, 320.)*

C. J.

Bildung von Sulfiden durch Druck. — W. Spring stellte eine Reihe von Sulfiden durch einen Druck von 6500 At. dar.

Schwefel und Magnesium. Durch sechsmaliges Pulverisiren (durch Feilen) des erhaltenen Blocks und Wiederzusammenpressen wird ein Sulfid erhalten, das bei 50—60°, mit Wasser behandelt, sofort H^2S entwickelt.

Schwefel und Zink gaben nach dreimaliger Compression ZnS als metallischen, der natürlichen Blende täuschend ähnlichen Block.

Schwefel und Eisen bilden nach viermaligem Pressen einen harten, unter dem Mikroskope homogenen Block, der sich in verdünnter H^2SO^4 unter Entwickelung eines regelmässigen Stromes von H^2S löst.

Cadmiumsulfid wird sehr leicht erhalten als homogene, gelblich graue Masse. Das Pulver ist gelb, jedoch nicht von so reiner Farbe wie das gefällte CdS.

Auch bei Wismuth, Blei, Kupfer und Antimon gehen die Bildungen leicht von statten, während Schwefel und Silber langsam reagiren und erst nach 6—8 Pressungen eine homogene Masse von blättrigem Bruch geben.

Bei rothem Phosphor und beim Kohlenstoff blieb das Resultat erfolglos. *(Ber. d. d. chem. Ges. 16, 999.)* *C. J.*

Ueber basische Doppelsalze berichtet H. Klinger.

Versetzt man Bleinitratlösung mit Cadmiumoxyd und anderseits Cadmiumnitratlösung mit PbO, so bildet sich in beiden Fällen neben unlöslichen basischen Salzen basisch-salpetersaures Blei $Pb<{OH \atop NO^3}$, welches aus den filtrirten Lösungen bei langsamem Abkühlen in weissen Nadeln krystallisirt.

Durch Auflösen von Cadmiumhydroxyd in einer heissen $Cd(NO^3)^2$ Lösung erhält man basisch-salpetersaures Cadmium $Cd<{OH \atop NO^3}$ $+ H^2O$. Dasselbe krystallisirt in irisirenden Täfelchen und verliert das eine Molekül H^2O bei 120—130°.

Trägt man in eine verdünnte wässerige Chlorcalciumlösung rothes HgO ein, so krystalliren aus dem Filtrate glänzende, farblose Täfelchen, die ein basisches Quecksilber-Calciumchlorid $CaCl^2, 2HgO + 4H^2O$ darstellen. *(D. chem. Ges. Ber. 16, 997.)*
C. J.

Silberammoniumnitrat. — Nach A. Reyler giebt eine Silbernitratlösung, welche einen bedeutenden Überschuss von Säure enthält, bei jedem Verhältniss von Ammoniak eine klare Mischung. Reagirt aber die Silberlösung neutral oder nur sehr schwach sauer, so tritt schon beim ersten Ammoniaktropfen eine deutlich wahrnehmbare Trübung ein. Die Fällung ist jedoch stets eine sehr unvollständige, selbst im günstigsten Falle, ein Mol. H^3N auf ein Mol. $AgNO^3$, befinden sich im Niederschlage nur ca. 6,7 % des vorhandenen Silbers.

Zur Wiederauflösung des Niederschlages gehört etwas mehr Ammoniak als durch das Verhältniss $AgNO^3 + 2H^3N$ angezeigt wird.

Concentrirt man die bis zur Maximalfällung mit H^3N versetzte Silbernitratlösung auf dem Wasserbade, so erstarrt dieselbe beim Erhalten zu einem Magma von farblosen glänzenden Nadeln. Löst man dieselben in Alkohol und versetzt dann mit dem gleichen Volumen Aether, so erhält man eine prachtvolle Krystallisation von glänzenden Nadeln von der Zusammensetzung $AgNO^3 + NH^3$.

Das Salz lässt sich am einfachsten auffassen als Silberammoniumnitrat $NAgH^3NO^3$. *(Ber. d. d. chem. Ges. 16, 990.)* C. J.

Das Verhalten der Dextrose zu ammoniakalischer Silberlösung. — Prof. Tollens fand, dass Dextrose aus ammonalkalischer Silberlösung nicht, wie nach dem Verhalten zu Fehling'scher Lösung (aus welcher sie ca. $2\frac{1}{2}$ Mol. Kupferoxydul niederschlägt und somit $2\frac{1}{2}$ Atome O aufnimmt) zu schliessen, 5 oder 6. At. Silber fällt, sondern wenigstens die doppelte Menge. Sie fällt nämlich 12 oder 13 At. Ag und nimmt somit 6 At. Sauerstoff auf, und zwar etwas verschiedene Mengen je nach dem geringeren oder grösseren Ueberschuss der Silberlösung.

Bei Annahme der Fällung von 12 At. Silber durch 1 Mol. Dextrose erhält man nach der Gleichung $C^6H^{12}O^6 + 6O = 6CH^2O^2$ Umsetzung zu Ameisensäure, und in der That entsteht bei der Reaction sehr viel Ameisensäure.

Verfasser hat jedoch mehrfach auch Oxalsäure nachgewiesen, aus deren Gegenwart sich der Silberüberschuss erklärt; denn bei Oxydation der Dextrose zu Oxalsäure werden 9 Atome O verbraucht und somit 18 Atome Silber reducirt. *(Ber. d. d. chem. Ges. 16, 921.)*
C. J.

Chinovin und Chinovasäure. — C. Liebermann und F. Giesel haben diese beiden, bis jetzt wenig studirten Körper genauer erforscht.

Sie untersuchten α-Chinovin von Cinchona- und von ihnen sogenanntes β-Chinovin aus Cuprearinden.

α-Chinovin ist ein weisses, sehr lockeres, krystall. Pulver; es ist in kaltem Wasser ganz, in heissem fast unlöslich, löst sich aber in den kalten wässerigen Lösungen der Alkalien, des Ammoniaks, in Kalkmilch und Barytwasser, desgleichen in absolutem Aether, aber nur sehr schwer in absolutem Alkohol. In verdünntem Alkohol ist es leichter löslich und wird daraus durch hinreichenden Wasserzusatz in glitzernden Schüppchen gefällt. Aus stärkerem Alkohol krystallisirt es in rosetteförmig gruppirten, klaren, kleinen Nädelchen.

β-Chinovin ist der vorbeschriebenen Verbindung im allgemeinen sehr ähnlich, ist aber im Gegensatz zu derselben in absolutem Aether nicht löslich und in absolutem Alkohol sehr leicht löslich.

Beide Chinovine geben jedoch identische Spaltungsproducte und diese in fast gleichem Mengenverhältnisse, vorzüglich Chinovasäure.

Die Chinovasäure stellt ein schneeweisses, aus Nädelchen bestehendes Pulver dar, das in Wasser ganz unlöslich und selbst in kochendem Alkohol und Eisessig sehr schwer löslich ist.

Der bei der Spaltung der Chinovine neben Chinovasäure entstehende sogenannte Chinovinzucker hat die Zusammensetzung $C^6H^{12}O^4$ (oder $C^{12}H^{22}O^8$). Durch trocknes Erhitzen der Chinovasäure wird Brenzchinovasäure erhalten, bei der Spaltung durch conc. Schwefelsäure Novasäure.

Als Formel der Chinovine ist am wahrscheinlichsten $C^{38}H^{62}O^{11}$, jedoch lässt sich aus den Daten der Analyse auch berechnen $C^{39}H^{62}O^{11}$.

Die Chinovasäure entsteht bei der Spaltung des Glykosids nach der Formel:

$$C^{38}H^{62}O^{11} = \underset{\text{Chinovasäure}}{C^{32}H^{48}O^6} + C^6H^{12}O^4 + H^2O,$$

oder $C^{33}H^{48}O^6$ aus $C^{39}H^{62}O^{11}$.

Die Brenzchinovasäure bildet sich gemäss der Gleichung:

$$C^{32}H^{48}O^6 = \underset{\text{Brenzchinovasäure}}{C^{31}H^{48}O^4} + CO^2,$$

oder entsprechend aus $C^{33}H^{48}O^6$. *(Ber. d. d. chem. Ges. 16, 927.)*

C. J.

Ozon in Gegenwart von Platinschwarz. — E. Mulder und H. v. d. Meulen leiteten ozonisirten Sauerstoff durch eine Röhre mit Platinschwarz und constatirten durch eine Reihe von Versuchen, dass das Ozon sowohl im trockenen, wie im feuchten Zustande durch Anwesenheit von Platinschwarz in gewöhnlichen Sauerstoff umgewandelt wird. Es ist dies ein Beispiel der Umwandlung eines Elementes in einen allotropen Zustand unter dem Einflusse eines anderen Elementes, ohne dass diese Elemente chemisch auf einander reagiren. *(Beibl. Ann. Phys. Chem. 7, 180.)* *C. J.*

Erstarrungspunkt verschiedener Gemische von Naphtalin und Stearinsäure. — Mischt man nach H. Courtonne Stearinsäure (Schmp. 56°) und Naphtalin (Schmp. 79°) in verschiedenen Verhältnissen, so erhält man Massen von niedrigerem Schmelzpunkte, als von einem der beiden Componenten. Zum Beispiel schmilzt ein Gemisch von 100 Theilen Stearinsäure mit 40 Theilen Naphtalin, also ungefähr im Verhältnisse der Moleculargewichte, schon bei 47°. *(Beibl. Ann. Phys. Chem. 7, 183.)* *C. J.*

Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd in der analytischen Chemie. — Es ist bekannt, dass H^2O^2 arsenige Säure zu Arsensäure, phosphorige Säure zu Phosphorsäure oxydirt und dass aus H^2S unter Bildung von H^2O Schwefel ausgeschieden wird.

Nach A. Classen und O. Bauer tritt diese letztere Reaction indessen nicht ein, wenn man H^2O^2 in ammoniakalischer Lösung, oder mit anderen Worten, dasselbe auf Schwefelammonium einwirken lässt. Versetzt man Schwefelammonium oder Schwefelnatrium mit H^2O^2, so tritt nach und nach vollständige Entfärbung ohne jede Abscheidung von Schwefel ein. Die Flüssigkeit enthält dann schwefelsaures und unterschwefligsaures Salz; wird aber die Lösung nach dem Hinzufügen von H^2O^2 einige Zeit zum Sieden erhitzt, so enthält dieselbe nur schwefelsaures Salz.

Dieses Verhalten des H^2O^2 gegen Schwefelammonium, resp. das Verhalten von H^2S gegen ammoniakalische Wasserstoffsuperoxydlösung lässt sich zunächst in der qualit. Analyse zur Zerstörung dieser Verbindungen, dann aber auch in der quantit. Analyse zur Bestimmung von gelöstem und gasförmigem H^2S resp. zur Bestimmung des Schwefels in Schwefelmetallen vortheilhaft verwerthen.

Vorzüglich lassen sich auf diese Weise HCl, HBr und HJ in Flüssigkeiten bestimmen, die H^2S enthalten.

Proben mit Lösungen von NaCl, NaBr und NaJ, die mit beliebigen Mengen von Schwefelwasserstoffwasser versetzt waren, gaben vorzügliche Resultate. Es wurde ammon. Wasserstoffsuperoxydlösung hinzugefügt und so lange gekocht, bis alles H^2O^2 zersetzt war, also keine Sauerstoffbläschen mehr in der Flüssigkeit aufstiegen, dann wurde mit HNO^3 versetzt und mit $AgNO^3$ wie gewöhnlich bestimmt.

Ebenso bewährte sich das Verfahren, bei den durch H^2O^2 direkt oxydirbaren Schwefelmetallen die Menge des Metalles aus der gebildeten Schwefelsäure — gefällt durch $BaCl^2$ — zu berechnen, und zeigte sich anwendbar für die Sulfide von Arsen, Antimon, Zink, Kupfer und Kobalt. *(Ber. d. d. Chem. Ges. 16, 1061.)* *C. J.*

Glycolsäure und ihre Salze. — R. de Forcrand untersuchte vom thermochemischen Standpunkte aus die Glycolsäure und ihre Salze. Die zu seinen Untersuchungen nöthige Säure gewann er in folgender Weise. Mehrere Kilogramm Oxalsäure, ungefähr das 2 bis 3 fache ihres Gewichtes Wasser und $^1/_3$ Zinkstaub brachte er in eine grosse Flasche. Das Gemenge wurde von Zeit zu Zeit umgeschüttelt. Nach 4 bis 5 Tagen vergewisserte man sich, ob noch ein wenig Oxalsäure im Ueberschusse vorhanden, filtrirte, neutralisirte mit magnesiafreiem Kalke und sammelte die Lösung, die das Calciumglycolat enthielt. Um den Kalküberschuss und das Glyoxylat, das sich immer in geringer Menge bildet zu eliminiren, wurde die Lösung zum Sieden erhitzt und mit ein wenig Oxalsäure genau neutralisirt. Filtrirt und auf dem Wasserbade concentrirt, lässt die Flüssigkeit das Calciumglycolat in strahlenförmigen, voluminösen, characteristischen Krystallen sich absetzen. Man fällte den Kalk durch Oxalsäure und isolirte so die Säure, indem man abdampfte. Um die Säure ganz rein zu erhalten, wird sie in Bleiglycolat um-

gewandelt und dies mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die Ausbeute an Calciumglycolat betrug, je nach der Dauer der Reduction, 10% der verwandten Oxalsäure. Die Glycolsäurelösungen krystallisiren leicht im luftleeren Raume oder selbst in trockner Luft, wenn sie genügend concentrirt sind. Die leicht zerfliessenden Krystalle zeigen nur selten scharf begrenzte Formen.

Die Gycolsäure = $C^2H^4O^3$ wurde vom Verf. mit K^2O, Na^2O, NH^3, BaO, SrO, CaO, MgO, ZnO, CuO und PbO zu Salzen verbunden und von ihm durch Versuche nachgewiesen, dass sich hierbei 3 Reihen von Verbindungen bilden:

1) Neutrale Salze, die nach der bei ihrer Bildung entwickelten Wärme zu urtheilen, als in der Mitte zwischen den Acetaten und Oxalaten stehend zu betrachten sind, also an der Grenze zwischen Salzen von starken und solchen von schwachen Säuren. Ausserdem characterisirt sie noch ihre Beständigkeit in Gegenwart von Wasser.

2) Saure Salze, die grösstentheils durch Wasser zersetzbar sind.

3) Basische Salze, die zugleich von der sauren- und der Alkoholfunction herrühren, zersetzbar durch Wasser, analog den Verbindungen, welche die Alkohole, das Glycerin, die Carbolsäure, Salicylsäure, Milchsäure etc. bilden. *(Bulletin de la Société chimique de Paris. Tome 39. No. 7. pag. 307* und *No. 8. pag. 401.)* *C. Kr.*

Eine neue Säure im Rübensafte endeckte E. O. von Lippmann in den Inkrustationen, die sich bei der Verarbeitung unreifer oder zersetzter Rüben in den Verdampfapparaten abscheiden. Dieselbe bildet schöne, nadelförmige Krystalle, die in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich sind, von der Formel $C^6H^8O^8$. Lippmann hält sie für identisch mit der von Pawolleck aus der Chlorcitronensäure durch Kochen der mit Wasser oder mit KHO dargestellten Oxycitronensäure. Dieselbe ist eine starke, dreibasische Säure. Zwischen Aconitsäure, Tricarballylsäure, Citronensäure und Oxycitronensäure, die sämmtlich im Rübensafte nachgewiesen sind, ergiebt sich nachstehende Beziehung:

```
CH²—COOH        CH²—COOH        CH²—COOH        CH²—COOH
|               |   H           |   OH          |   OH
C—COOH          C<              C<              C<
‖               |   COOH        |   COOH        |   COOH
‖               |  ⁄H           |  ⁄H           |  ⁄H
    H           C—H             C—H             C—OH
C<               ╲COOH           ╲COOH           ╲COOH
    COOH

C⁶H⁶O⁶          C⁶H⁸O⁶          C⁶H⁸O⁷          C⁶H⁸O⁸
Aconitsäure     Tricarballyl-   Citronensäure   Oxycitronen-
                säure.                          säure.
```

(Ber. d. d. chem. Ges. 16, 1078.) *C. J.*

Vorkommen von Kupfer in Kakao und Chocolade. — Galippe untersuchte neuerdings verschiedene Kakaosorten und fand, dass, wie dies schon 1871 Duclaux nachwies, aller Kakao normal in wechselndem Verhältnisse Kupfer enthält. Die von Galippe bei verschiedenen Kakaosorten aufgefundene Kupfermenge im Kilogramm zeigt folgende Zusammenstellung unter I, während unter II die im Kilog. der gerösteten Bohnen gefundene Kupfermenge steht.

	I.	II.
Guayaquil . .	0,0288 g.	0,0292 g.
Caracas . . .	0,0128 -	0,0140 -
Maragnan . .	0,0220 -	0,0168 -
Bahia . . .	0,0192 -	0,0156 -
Carupano . .	0,0112 -	0,0176 -
Trinidad . . .	0,0188 -	0,0164 -

Bei Chocolade wechselte der gefundene Kupfergehalt in den von Galippe untersuchten Proben zwischen 0,005 und 0,125 g. Kupfer im Kg. — Während man früher, so oft man Kupfer in Chocoladen fand, glaubte, dies einer Verwendung von schlechtverzinnten Kupfergeräthen bei ihrer Fabrikation zuschreiben zu müssen, so zeigt sich nun, dass ein gewisser Kupfergehalt stets durch den Kakao in die Chocolade gelangt. Die Schalen der Kakaobohnen enthalten bedeutend mehr Kupfer, als die Bohnen selbst. Duclaux fand in Kakaoschalen von Maragnan 0,225 g. und in solchen von Caracas 0,200 g. Cu pr. Kg. Hieraus erklärt sich auch, warum in den feineren Chocoladesorten nach den Versuchen von Galippe so bedeutend weniger Kupfer sich findet. Zu ihnen werden nämlich nur die Bohnen verwendet; die Schalen dagegen verwerthet man anderweitig, als Dünger, Viehfutter etc. Aber auch bei der Fabrikation wohlfeilerer Chocolade werden diese Schalen vielfach benutzt und so ihr Kupfergehalt erhöht. *(Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome 7. pag. 505. Journal des connaissances médicales.)* *C. Kr.*

Verlust und Gewinn der Ackererde an Stickstoff. — P. Dehérain sagt hierüber: die Stickstoffverluste der Ackererde durch die Oxydation der organischen stickstoffhaltigen Stoffe, seien noch weit grösser, als die, welche die Ernte verursacht. Diese Verluste steigen in gleichem Maasse, wie die Bebauung mannichfaltiger wird.

Wenn das Land nicht umgearbeitet, sondern als Wiese benutzt wird, so dringt die Luft weniger leicht ein, die Oxydation erfolgt nur in geringerem Grade und es sammelt sich mehr Stickstoff an, als verloren geht. Ein Oeconom kann also leichter einen Boden mit Stickstoff bereichern, wenn er ihn als Wiese liegen lässt, als durch Anwendung von Dungmitteln. *(Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome 7. pag. 410. Ac. d. Sc., 96, 198, 1883.)* *C. Kr.*

C. Bücherschau.

Commentar zur Pharmacopoea Germanica editio altera. Herausgegeben von Dr. Hermann Hager. Mit zahlreichen in den Text gedruckten Holzschnitten. 4. und 5. Lieferung. Berlin 1883. Verlag von J. Springer.

In schneller Folge sind wieder zwei Lieferungen des Commentars erschienen, derselbe reicht jetzt bis „Coffeïnum“. Zur Empfehlung des mit erstaunlichem Fleiss und umfassendster Sachkenntniss ausgearbeiteten Werkes braucht nicht von Neuem etwas gesagt zu werden; mancher Leser würde sich aber wahrscheinlich durch eine andere Fassung der „Kritik“ angenehmer berührt fühlen. Die Kritik wird, so will es fast scheinen, mit jeder Lieferung schärfer, ob auch immer entsprechend gerechter? „Den Text der Pharm. hat bekanntlich ein Mann verfasst, welcher der Physik, Chemie und Pharmacie fern stand ....“; den Text wohl nicht, aber die unglückselige Uebersetzung desselben in's Lateinische und wenn dieses Lateinisch nicht wäre, so wäre der Hälfte der Kritik von vornherein die Spitze abgebrochen gewesen. In der anderen Hälfte bleiben noch genug bittere Wahrheiten zu sagen übrig, aber man braucht deshalb den Verfassern der Pharm. nicht den Vorwurf zu machen, dass sie „mit aller Nonchalance“ gearbeitet hätten. Der verehrte Verf. des Commentars arbeitet gewiss immer mit „besonderen Präcautionen“, aber ein Satz wie: „gegen das sehr beliebt gewordene Chloral-Chhloroform verhält sich selbst das directe Sonnenlicht ganz indifferent“ ist, mit Verlaub zu sagen, auch mit aller Nonchalance verfasst. Seite 544: „Dass die Lösung des Chloralhydrats nothwendig in 10 Gew. Th. Weingeist, behufs der Reactionen, geschehen müsse, liegt kein Grund vor und dürfte sie in 11 oder 12 Vol. Th. das Gleiche darbieten“. Ist das „Kritik“?

Noch sei erwähnt, dass der Verf. das Chininum hydrochloricum (Seite 526) im Deutschen jetzt „Chininhydrochlorid“ nennt. Man darf wohl annehmen, dass dementsprechend H. alle Verbindungen organischer Basen mit Haloidsäuren nur als — Hydrochloride, — Hydrobromide etc. bezeichnen wird, abweichend von der in pharmaceutischen Kreisen allgemein üblichen und auch von H. seither benutzten (theilweise noch im Ergänzungsband zur Pharmac. Praxis) Schreibweise: — Hydrochlorat, — Hydrobromat etc. Es lassen sich für und gegen diese beiden Schreibweisen eine Menge Gründe in's Feld führen; H. wird jedenfalls für die von ihm gewählte neue Schreibweise sehr schwer wiegende Gründe haben und es ist nur zu bedauern, dass er uns dieselben bis jetzt vorenthalten hat. Vom rein pharmaceutischen und praktischen Standpunkte aber wird man es lebhaft bedauern müssen, dass nun noch eine Complication in die ohnehin schon genügend verwirrte chemisch-pharmaceutische Nomenclatur gekommen ist. Wie leicht durch die der neuen chemischen Nomenclatur entsprechende deutsche Bezeichnung Verwechslungen veranlasst werden können, ist im vergangenen Jahr in einigen Artikeln der Pharm. Centralhalle geschildert worden; es konnte sich aber wenigstens Jeder an die Regel halten, dass das lateinische — icum deutsch durch — at und das lateinische — atum deutsch durch — id wiederzugeben sei. Jetzt aber haben wir nach H. unter Umständen auch — icum durch — id zu übersetzen:

Kalium chloratum = Kaliumchlorid
Kalium chloricum = Kaliumchlorat
Chinin. hydrochloricum = Chininhydrochlorid.

Was würde zu dieser Nomenclatur der selige Mohr sagen?

Dresden. *G. Hofmann.*

Kommentar zur zweiten Auflage der Pharmacopoea Germanica. Nebst Uebersetzung des Textes, so wie einer Anleitung zur Maassanalyse. Zum praktischen Gebrauche bearbeitet von O. Schlickum, Apotheker. Mit zahlreichen Holzschnitten. 3. u. 4. Lieferung (Schluss). Leipzig, E. Günther's Verlag, 1883.

Da mit den vorliegenden Lieferungen der Commentar seinen Abschluss gefunden hat, so ist zunächst die schnelle und prompte Beendigung (die 4. Lief. erschien schon Mitte Mai) des Werkes rühmend hervorzuheben. Der Commentar wird sich ohne Zweifel viele Freunde erwerben; er ist kurz und bündig gefasst, erfüllt aber doch den hauptsächlichsten Zweck eines jeden Commentars, eine Erklärung des Inhaltes der Pharmakopöe und, wo nöthig, eine Vervollständigung des Textes derselben zu geben, in ganz entsprechender Weise.

Von dem Lobe, welches man dem Commentar selbst gern und in reichlichem Maasse zugestehen wird, müssen die dem Texte beigegebenen Illustrationen leider ganz ausgeschlossen bleiben; dieselben sind, mit wenigen Ausnahmen, als nicht einmal mittelmässig zu bezeichnen. — Nach einer Mittheilung der Verlagsbuchhandlung wird sich dem Commentar alsbald ein Supplementband anschliessen, der die Darstellung und Prüfung der in der Pharmakopöe nicht enthaltenen Arzneimittel behandeln soll.

Dresden. *G. Hofmann.*

Grundriss der pharmaceutischen Chemie. Ein Leitfaden für den Unterricht, zugleich als Handbuch zum Repetiren für Pharmaceuten und Mediciner. Von Dr. Fritz Elsner, Apotheker. Dritte gänzlich umgearbeitete Auflage. Berlin. Verlag von Julius Springer, 1883. Preis 6 Mark.

Die erste Auflage des vorstehend angezeigten Buches erschien im Jahre 1869 und wollte sich zunächst als ein Repetitorium der pharmaceutischen Chemie für Mediciner angesehen wissen; es erregte aber auch damals schon Interesse bei den Apothekern, weil es (zu dieser Zeit) das erste Werk war, welches die pharmaceutische Chemie den eingetretenen grossen Veränderungen in den chemischen Anschauungsweisen gebührend anpasste. Die dritte Auflage, gänzlich umgearbeitet, von früheren Mängeln möglichst befreit und auf die Höhe der Zeit gebracht, zeigt sich allen Anforderungen, die man heute an einen Grundriss der pharmaceutischen Chemie stellen kann, gewachsen und es mag deshalb das Buch den Apothekern hierdurch angelegentlichst empfohlen sein.

In der Einleitung wird kurz, aber klar und fasslich, das Nöthigste aus der theoretischen Chemie mitgetheilt unter Zugrundelegung der inzwischen veränderten Anschauungen, welche sich über Zusammensetzung und Bildung chemischer Verbindungen Bahn gebrochen haben; dann werden die pharmaceutisch wichtigen Elemente ihrer chemischen Zusammengehörigkeit, mit Bezug auf Analogien und Verhalten zu einander, entsprechend abgehandelt.

Der zweite Theil umfasst die wasserstoffhaltigen Kohlenstoffverbindungen (organisch-pharmaceutische Chemie) und macht den Leser in entsprechender, einfacher und nicht durch die Menge des Gebotenen verwirrender Weise mit diesem schwierigeren Theile der Chemie bekannt. Immer werden dabei die officinellen Präparate resp. die neue deutsche Pharmakopöe in erster Linie berücksichtigt. Besonderes Gewicht ist auf Construction der Gleichungen, welche die bei der Darstellung oder Prüfung der Chemikalien sich abspielenden Processe erklären, gelegt, und selbstverständlich ist auch die Maassanalyse nicht vergessen worden.

Schliesslich muss noch der guten äusseren Ausstattung des Werkes und des angemessenen Preises desselben rühmend gedacht werden.

Dresden. *G. Hofmann.*

Recepte für Pharmacie und chemische Grossindustrie. Herausgegeben von Dr. Fritz Elsner. Halle a/S. Verlag von Wilhelm Knapp. 1883.

Es macht einen geradezu peinlichen Eindruck, den Namen eines der geschätztesten pharmaceutischen Schriftsteller auf dem Titelblatt einer solchen Schmiere zu sehen, wie das hier angezeigte Buch ist. Was dasselbe eigentlich in der Welt soll, welche Absicht der Herausgeber mit den 821 bunt zusammengewürfelten „Recepten“ verfolgt hat, bleibt ungewiss, da Vorrede, Einleitung oder dergl. fehlen; sollte es aber etwa, worauf der Titel hindeutet, zum Gebrauch für Apotheker bestimmt sein, so mag hiermit ernstlich Verwahrung eingelegt sein gegen die Meinung, als könne irgend ein Apotheker Gefallen finden an einem solchen Machwerk. Oder für die chemische Grossindustrie? Hierauf wird sich der Verfasser, dem die technische Chemie nicht fremd ist, selbst die Antwort geben können.

Das Buch hat 2 Theile: Alkalien und alkalische Erden, pharmaceutisch-chemische und galenische Präparate; unter letzteren figurirt die Darstellung des Calciums (!) neben der Bereitung des Jonquillen-Extracts und die Vorschrift „Krapppräparate von Pectinstoffen zu befreien“ neben der Bereitung der Fliedersalbe. Einen gräulicheren Mischmasch, als wie dieses Receptbuch, kann es kaum geben! Wie lüderlich überdies die Vorschriften selbst abgefasst sind, davon ein paar Beispiele. „Verfahren Cyan einfach darzustellen: man nimmt 2 Theile trockenes Blutlaugensalz und 3 Theile Quecksilberchlorid, pulverisirt und mischt dann beides, setzt dieses Gemenge in einer kleinen Glasretorte der Hitze aus, worauf Cyangas frei wird, das Quecksilber destillirt über, und es bleibt in der Retorte etc.“; oder „oder Darstellung des destillirten Wassers: man destillirt von 3 Th. gewöhnlichem Wasser 2 Th. destillirtes Wasser ab und entfernt das zuerst übergegangene“; oder endlich „Bereitung eines stimulirenden Liniments: man nimmt 4 Th. Olivenöl, 2 Th. Ammoniakflüssigkeit, 2 Th. Terpentin, 1 Th. Kampher und Ochsenzungenwurzel; man mischt den Terpentin und den Kampher, setzt das Uebrige zu und wenn die Farbe klar ist, so seiht man durch.“

Möge das Buch ehebaldigst seinen Weg in die Makulatur finden!

Dresden. *G. Hofmann.*

Berichte der deutschen botanischen Gesellschaft, gegründet am 17. September 1882. Heft 1—3. (Januar-März 1883.) Berlin, Gebr. Bornträger (Ed. Eggers.)

Im Herbst vorigen Jahres hat sich in Eisenach eine neue Gesellschaft constituirt, für die, trotz der unzähligen botanischen Einzelvereine, die

Deutschland besitzt, die Bedürfnissfrage von allen Seiten auf das Entschiedenste bejaht wurde, die „deutsche botanische Gesellschaft“ soll eine autoritative Stellung unter den Einzelvereinen einnehmen und zu der Bedeutung gebracht werden, die die „deutsche chemische Gesellschaft“ sich so bald erworben hat. Es wird das möglich werden, da die weitaus vorwiegende Mehrzahl der Botaniker von Ruf in Deutschland, Deutsch-Oesterreich, Deutsch-Russland und der Schweiz auf das Bereitwilligste sich dem neuen Unternehmen angeschlossen haben und dasselbe in jeder Weise zu unterstützen bereit sind. Die Mitgliederliste zeigt schon jetzt die besten Namen, und, wenn der Fortgang dem Anfang entspricht, steht das Beste zu hoffen. Die Gesellschaft besitzt freilich erst circa 300 Mitglieder, — darunter auch viele Apotheker — aber die Zahl der Beitretenden ist in stetem Zunehmen begriffen und so steht zu erwarten, dass die Mitgliederliste bald alle in der Correspondence botanique von Morren aufgeführten Botaniker und noch viele Liebhaber der „scientia amabilis“, die mit Freude der Entwicklung der Botanik folgen, zeigen wird. Dem Plane des Unternehmens gemäss soll die „Deutsche botanische Gesellschaft“ ihre „Berichte“ allen Zweigen der Botanik offen halten. Eine aus Vertretern aller einzelnen Richtungen zusammengesetzte Redaktionskommission wacht darüber, dass nur wirklich gute Sachen aufgenommen werden und der Publikationssucht ein Riegel vorgeschoben werde, während andererseits guten Publikationen gern seitens der Gesellschaft lithographirte Tafeln beigegeben werden. Da ferner schon drei Wochen nach jeder Sitzung die in derselben gemachten Mittheilungen gedruckt den Mitgliedern vorliegen, so giebt es thatsächlich augenblicklich keine bequemere Publikationsgelegenheit, als in den Berichten der „deutschen botanischen Gesellschaft“. Dennoch soll die Gesellschaft mehr als eine blosse Publikationsangelegenheit sein, sondern sie erstrebt auch die Unterstützung von wissenschaftlichen Untersuchungen und die Erforschung der Erde von Deutschland und seiner Specialgebiete. Alle Bestrebungen auf dem Gesammtgebiete der Botanik sollen in ihr als einem Centralpunkt zusammenfliessen.

Die ersten drei erschienen Hefte enthalten denn auch Publikationen aus allen Gebieten der Botanik, nur die Pharmacognosie ist bisher noch unvertreten. In denselben sind folgende Arbeiten publicirt worden: Frank, von einigen neuen und weniger bekannten Pflanzenkrankheiten. Otto Müller, das Gesetz der Zelltheilungsfolge von Melosira avenaria Moore. E. Pfitzer, über ein Härtung und Färbung vereinigendes Verfahren für die Untersuchung des plasmatischen Zellleibes. S. Schwendener, die Schutzscheiden und ihre Verstärkungen. J. Urban, über die Bestäubungsvorrichtungen bei der Büttneriengattung Rulingia. G. Krabbe, Morphologie und Entwicklungsgeschichte der Cladoniaceen. N. J. C. Müller, Polarisations-Erscheinungen pflanzlicher und künstlicher Colloid-Zellen. G. Firtsch, über einige mechanische Einrichtungen im anatomischen Bau von Polytrichum juniperinum Wild. H. Kurth, über Bacterium Zopfii, eine neue Bacterienart. J. Urban, von der Familie der Turneraceen. Fr. Buchenau, die düngende Wirkung des aus den Baumkronen niederträufelnden Wassers. H. Klebahn, über die Struktur und die Funktion der Lenticellen, sowie von dem Ersatz derselben bei einigen lenticellenfreien Holzgewächsen. E. Heinricher, der abnorme Stengelbau der Centaureen, anatomisch-physiologisch betrachtet. P. Magnus, das Auftreten von Aphanizomenon flos aquae Ralfs im Eise bei Berlin. E. Pfitzer, zur Morphologie und Anatomie der Monocotylen-ähnlichen Eryngien. A. Tschirch, Untersuchungen über das Chlorophyll. H. Molisch, über den mikrochemischen Nachweis von Nitraten und Nitriten in der Pflanze durch Diphenylamin oder Brucin. K. Prantl, Helminthostachys zeylanica und ihre Beziehungen zu Ophioglossum und Botrychium. E. Hackel, über das Vorkommen von Calamagrostis phragmitoides Hartm. in Deutschland.

Berlin. *Tschirch.*

Koehler's Medicinalpflanzen in Bild und Wort. Verlag von Fr. Eugen Koehler, Gera-Untermhaus.

Von diesem Werk soll zunächst die erste Abtheilung: „Officinelle Pflanzen" in ca. 40 Lieferungen à 4 Tafeln nebst begleitendem Text erscheinen. Die vorliegenden Tafeln der I. Lieferung bringen Laurus nobilis, Citrus vulgaris u. Limonum und Juglans regia in getreu gezeichneten und schön colorirten Abbildungen. Fallen die folgenden Tafeln ebenso schön aus und dem entsprechend der Text, so kann das Werk jeder pharmaceut. Bibliothek nur angelegentlichst empfohlen werden, zumal der Preis der vollständigen Lieferung (à 1 Mark) ein verhältnissmässig geringer ist.

Jena. *Max Schulze.*

Officieller Führer durch die allgemeine deutsche Ausstellung auf dem Gebiete der Hygiene und des Rettungswesens von Dr. Börner und R. Henneberg.

Die Verfasser haben sich die Aufgabe gestellt, den Besucher der Ausstellung möglichst schnell zu orientiren, ihn vor planlosem, zeitraubenden Herumwandern zu bewahren, was trotz aller Tafeln und Hinweise nicht leicht zu vermeiden, zugleich aber auch auf die bedeutendsten Objecte in der Ausstellung aufmerksam zu machen. Auf eine kurze Besprechung des Ausstellungsterrains folgt eine Besprechung des Hauptgebäudes, ausser Anführung der verschiedenen Firmen, die sich an dem Bau betheiligt. Schreitet der Besucher zunächst durch das Hauptportal, so findet er im Führer eine kurze, aber ausreichende Erklärung der in demselben aufgestellten Kolossalgruppen, deren Bedeutung und deren Schöpfer. Gleichen Aufschluss findet derselbe beim Durchwandern der einzelnen Abtheilungen und Gruppen über dort ausgestellte Apparate, Maschinen und sonstige Objecte bezüglich ihrer Bestimmung sowie auch der Firmen von denen sie geliefert. In gleicher Weise führen die Verfasser den Besucher durch die 36 Stadtbahnbogen, in denen die verschiedenen Ausstellungsgegenstände untergebracht sind. Auch bei einem Gang durch den Garten und den Besuch der Einzelbauten und Pavillons dürfte sich das bequem zu handhabende Buch als ein geeigneter Wegweiser bewähren. Durch einen demselben beigefügten Plan wird die Orientirung wesentlich erleichtert.

Jena. Dr. *Bertram.*

Botanischer Bilder-Atlas von Carl Hoffmann mit 85 fein colorirten Tafeln und erläuterndem Text.

In der allgemeinen Einleitung giebt der Verfasser zunächst eine kurze Charakteristik der 3 Naturreiche; bei der Pflanzenkunde — Botanik — bespricht er deren Eintheilung in theoretische und praktische und deren weitere Trennung in besondere Disciplinen. Den chemischen Bestandtheilen widmet derselbe ein besonderes Kapitel, in dem nicht nur die in den Pflanzen vorkommenden, zu ihrem Aufbau nothwendigen Elemente, sondern auch alle übrigen vorgeführt werden und zwar in einer Ausführlichkeit bezüglich deren Eigenschaften, Verbindungen etc., die wohl etwas über den ausgesprochenen Zweck eines Bilder-Atlas hinausgeht. Auf Seite 7 und weiter werden die einzelnen Theile der Pflanze von der Wurzel bis zu den Samen besprochen, ihre Gliederung in 1 u. 2jährige und ausdauernde, in kraut-, strauch- und baumartige. Darauf folgt eine Besprechung der einfachen und zusammengesetzten Pflanzenorgane etc. Die Hauptaufgabe des Atlas ist sicher die, den Beschauer durch die Abbildungen mit einer Reihe von Pflanzen aus den verschiedenen Familien bekannt zu machen, und somit muss als erstes Erforder-

niss treue Wiedergabe in Bezug auf Form und Färbung verlangt werden und bei den vorliegenden 6 Tafeln ist dieses auch gelungen, insofern die Pflanzen — aus der Familie der Ranunculac., Berberideen und Cruciferen — leicht zu erkennen. Geordnet sind dieselben nach De Candolle's natürl. System. Der Text beschränkt sich auf die Aufzählung der Familien (die Abbildungen sind den einheimischen entnommen), Angabe der vorkommenden Arten, Blüthenzeit und besondere Eigenschaften. —

Der ausgesprochene Zweck des Atlas ist, Blumenfreunde, Gärtner, Land- und Forstwirthe mit den Pflanzen ihrer Heimath bekannt zu machen, ihnen die richtige Bestimmung zu erleichtern und zu weiterem Studium anzuregen. Wenn die nachfolgenden Lieferungen der vorliegenden entsprechen, so dürfte der Atlas allen diesen zu empfehlen sein, zumal die äussere Ausstattung, Papier und Druck zu loben.

Jena. Dr. *Bertram*

Volumetrische Analyse. Unter Zugrundelegung der in der Pharmakopoea Germanica, editio altera, aufgenommenen Titrirmethoden. Ein Hand- und Lehrbuch für Apotheker und Chemiker. Von Dr. R. Rieth. Hamburg und Leipzig. Verlag von Leopold Voss. 1883.

Zu den vielen Werken, welche ihr Erscheinen der neuen Pharmakopoe verdanken, gehört auch die von Prof. Hilger bevorwortete „volumetrische Analyse“ von Dr. R. Rieth. Der Verfasser theilt sein Werk in einen theoretischen und in einen systematischen Theil; im ersteren werden die nöthigen Instrumente, die Analyse, die Indicatoren und Reagenzien, sowie die Berechnung besprochen. Der zweite, systematische Text befasst sich mit der Ausführung der volumetrischen Bestimmungen, wobei alphabetisch sämmtliche Stoffe behandelt werden, bei denen die Pharmakopoe irgend eine titrimetrische Bestimmung versieht. Der Verfasser hat sich hierbei aber nicht damit begnügt, nur die pharmaceutisch wichtigen Bestimmungsmethoden zu geben, sondern hat auch den in der Technik und in der physiologischen Chemie üblichen Methoden ihr Recht widerfahren lassen. Ein Anhang zum system. Theil lehrt die Untersuchung von Harn und Wasser, die Bestimmung des Kochsalzgehaltes der Butter, sowie des Säuregehaltes von Fett, Oel, Wein und Bier, ferner die Bestimmung der Kohlensäure der Luft nach Pettenkofer. Den Schluss bildet eine Anleitung zur Darstellung und Prüfung der volumetrischen Lösungen.

Geseke. Dr. *Carl Jehn.*

Die Bestandtheile der wichtigsten Nahrungsmittel für Kranke und Kinder. Von Dr. Stutzer in Bonn. Verlag von Max Cohen und Sohn. Bonn 1883.

Ein kleines, 26 Seiten umfassendes Schriftchen, welches die Resultate einer grösseren Anzahl im Laboratorium der chemischen Versuchsstation zu Bonn ausgeführten Untersuchungen von Nahrungsmitteln für Kinder und Kranke bespricht, als: Frauen- und Kuhmilch, die verschiedenen Kindermehle, Nahrungsmittel animalischen Ursprungs (Fleisch, Eier, Caviar, Fleischextract etc.), Leguminosen-Mehle, entölter Cacao, Malzextracte, Brod und Bisquit.

Der Name des Verf. hat unter den sogen. Nahrungsmittel-Chemikern einen guten Klang, wir begegnen demselben oft in Fresenius Zeitschrift und im Repertorium für analytische Chemie, im Centralblatt für öffentliche Ge-

sundheitspflege etc.; die von ihm ausgeführten Untersuchungen bilden einen schätzenswerthen Beitrag zur Kenntniss der Zusammensetzung der Nahrungsmittel und eine sehr werthvolle Ergänzung zu jedem grösseren, die Nahrungsmittel-Chemie behandelnden Werke.

Dresden. *G. Hofmann.*

Handbuch der Medicinal-Gesetzgebung des Deutschen Reichs und seiner Einzelstaaten. Mit Kommentar. Für Medicinal-Beamte, Aerzte und Apotheker. Herausgegeben von Sanitätsrath Dr. Wiener, Königl. Kreis-Physikus in Culm. Zwei Bände. I. Band: Die Medicinal-Gesetzgebung des Deutschen Reichs. Stuttgart. Verlag von Ferd. Enke. 1883.

Das Werk soll Medicinalbeamten und Aerzten ein Nachschlagebuch sein, um sich in Fragen des Medicinal- und Sanitätswesens ohne mühsames Suchen des zerstreut niedergelegten Materials alle wünschenswerthen Aufschlüsse zu verschaffen. Der vorliegende erste Theil enthält die Reichs-Medicinalgesetze; der hierzu gegebene Commentar beruht theils auf Rechtsprüfungen des Reichsgerichts und anderer höherer Behörden, theils auf Declarationen von Rechtslehrern, theils ist er das Ergebniss der Berathungen von Sachverständigen-Commissionen etc. In dem Abschnitt: Gewerbe-Ordnung und Reichsgesetz, betr. den Verkehr mit Nahrungs- und Genussmitteln und Gebrauchsgegenständen ist auch alles auf das Apothekergewerbe bezügliche aufgenommen.

Das ganze Werk erinnert sehr an die bekannte Böttger'sche Apothekengesetzgebung und wird sich wie diese, allen Medicinal- und Sanitätsbeamten, also auch vielen Apothekern von grossem Nutzen erweisen.

Dresden. *G. Hofmann.*

Rudolf von Wagner's Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie mit besonderer Berücksichtigung der Gewerbestatistik für das Jahr 1882. Fortgesetzt von Dr. Ferd. Fischer. 28. Jahrgang. Leipzig, Verlag von Otto Wigand. 1883.

Der rühmlichst bekannte Wagner'sche Jahresbericht wird seit ein paar Jahren von F. Fischer herausgegeben und liegt nunmehr für das Jahr 1882 in einem voluminösen Bande von ca. 1200 Seiten vor, schon durch dieses Anschwellen äusserlich die sich immer mehr und mehr häufende Fülle von Arbeiten chemisch-technologischen Charakters dokumentirend.

Verfasser behandelt das ganze, enorme Material in 8 Gruppen, deren erste die chemische Metallurgie umfasst; die zweite ist der unorganischen, die dritte der organischen chemischen Fabrikindustrie gewidmet und enthält alle neueren Mittheilungen etc. über Alkohole, Organische Säuren, Aromatische Verbindungen, Alkaloide und Organische Farbstoffe, von denen die letzteren allein sich über nicht weniger als 47 Seiten erstrecken.

Dass auch die Glasfabrikation und Thonindustrie, sowie die Darstellung von Cement, Kalk, Gyps und künstlichen Steinmassen nicht müssig gewesen sind, beweisen die theilweise sehr interessanten Angaben der vierten Gruppe.

Die fünfte und grösste Gruppe ist die der Nahrungs- und Genussmittel. Alles was im vergangenen Jahre über Mehl und Brot, Stärke und Dextrin, Zucker und die Gebiete der Gährungschemie, über Milch, Butter und Käse,

über Fleisch und nicht minder über Caffee, Thee, Cacao und über sonstige Nahrungs- und Genussmittel, wie auch über Wasser veröffentlicht worden ist, findet hier sachgemässe Erwähnung, die bei aller gebotenen Kürze doch stets verständlich bleibt.

Die 6. und 7. Gruppe enthalten die chemische Technologie der Faserstoffe und organisch-chemische Gewerbe verschiedener Art, wie z. B. Fette und Schmiermittel, Seife und Glycerin u. s. w.

Die 8. und letzte Gruppe beschäftigt sich mit den Brennstoffen und mit den Errungenschaften etc. auf dem Gebiete der Electricität.

Möge der Absatz des Werkes im Verhältniss stehen zu der enormen Arbeit, die es schaffte.

Geseke. Dr. *Carl Jehn.*

Handbuch der allgemeinen Waarenkunde für das Selbststudium, wie für den öffentlichen Unterricht. Zweite Auflage. Neu bearbeitet von Dr. Karl Seubert, Privatdocent der Chemie an der Universität Tübingen. In zwei Bänden. Stuttgart, Verlag von J. Maier. 1883.

Das im Decemberheft des vorigen Jahrgangs des Archivs bereits besprochene Werk liegt jetzt in zwei Bänden vollständig vor, und was damals Gutes und Rühmliches von einigen Lieferungen des Handbuches gesagt wurde, kann in vollem Maasse auf das ganze Werk übertragen werden. Dasselbe ist, wie wiederholt sein mag, wohl in erster Linie für Drogisten und Kaufleute bestimmt, es bietet aber auch dem Apotheker so vieles Interessante und Wissenswerthe, dass er die Vervollständigung seiner Bibliothek mit diesem Werke nicht bereuen wird.

Der erste Band behandelt nach einem kurzen „Allgemeinen Theil“ die „Waaren aus dem Mineralreiche“, als: Gediegene Metalle, gebrannte Thonwaaren, Glas, Farbmaterialien, Edelsteine, Chemikalien (den Elementen entsprechend in Gruppen geordnet) u. s. w., als Anhang anorganische künstliche Düngemittel. Der zweite Band enthält die „Waaren aus dem Thierreiche“ und den sehr reichhaltigen dritten Abschnitt „Waaren aus dem Pflanzenreiche“, worin nicht nur die Drogen im engeren Sinne des Wortes, sondern auch die Mehlstoffe, Zucker, Gährungsproducte, (Bier, Wein, Spiritus), Färbe- und Gerbstoffe, technisch verwendete Pflanzenfasern u. s. w. abgehandelt werden.

Die einzelnen Artikel sind recht gut ausgearbeitet, kleine Mängel und Irrthümer laufen nur hier und da mit unter. Bei Leberthran ist die sehr wichtige Identitätsprobe mit Schwefelsäure nicht erwähnt; bei Wachs wird die jetzt am häufigsten geübte Verfälschung mit Cerosin nicht berücksichtigt; bei Perubalsam ist die Schwefelsäure-Probe nicht richtig angegeben; bei Kümmelöl und anderen für die Liqueur-Fabrikation benutzten Oelen wird zu kurz über die sogenannten patentirten oder concentrirten ätherischen Oele hinweggegangen; bei Benzin wird ersichtlich, dass dem Verf. leider nur die erste Ausgabe der Deutschen Pharmakopöe vorgelegen hat. Dies gilt auch noch für eine ziemliche Anzahl Artikel aus der Gruppe „Organische chemische Präparate zum Arzneigebrauch“, von denen überdies viele ohne Schaden hätten ganz wegbleiben können.

Die äussere Ausstattung des Werkes ist eine sehr lobenswerthe.

Dresden. *G. Hofmann.*

Berichtigung.

Bd. 221, Heft 6, S. 479, Zeile 3 v. o. muss es statt W. Berendt heissen W. Baensch.

Halle a. S., Buchdruckerei des Waisenhauses.

C. Bücherschau.

Von dieser Zeitschrift erscheint monatlich ein Heft von 5 Bogen. Zwölf Hefte bilden einen Band. Ladenpreis für den Jahrgang 18 Reichsmark.

Empfangsanzeige.

Annal. der Chemie u. Physik 218, 3. 219, 1.
Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft 10, 11.
Chemikerzeitung 49—55.
Pharmaceut. Centralanzeiger 24—27.
- Centralhalle 25—28.
Industrieblätter von Jacobsen 25—28.
Apothekerzeitung 24—27.
Centralblatt f. Agriculturchemie 5.
Zeitschrift für physiolog. Chemie 5.
Pharmaceut. Zeitschrift für Russland 23—26.
Zeitschrift des Allg. Oestr. Apothekerver. 18—20.
Schweizer. Wochenschrift für Pharmacie 18—25.
Annal. des Chimie et Physic. 5.
Journal de Pharmacie et de Chimie 7.
Bullétin de la société chimique 12, 1.
Repert. de Pharmacie par Lebaigue 7.
L'Union pharmaceutique 6.
Journ. de Pharmacie d'Anvers 6.
Nieuw Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland 7.
The pharmaceut. Journ. and Transact. 67—80.
The Chimist and Druggist 6.
New Remedies of Materia medica 4, 6.
Deutsch-amerikan. Zeitung 7, 8.
Pharmaceut. Rundschau v. Hoffmann 7.
L'Orosi 6.
Annali di Chimica applicata 6.
Loebisch's Med.-chirurg. Rundschau. 6.
Rundschau 18.
Hager, H., Commentar 5.
Husemann, Th., Arzneimittellehre I. II.
Heinzerling, Ch., Conservirung d. Nahrungsmittel.
Warsowicz, Pharmacognosia 2.
Raspe, Fr., Heilquellenanalyse 11, 12.
Staedel, Jahresber. der reinen Chemie 1881.
The therapeutic. Gazette 6.
Ohio Mechanic. Institute, Scientif. Proceed. 4.
New Idea 6.
Quinologist 6.
Pharmacie centrale de France. Compte rend. Avril 1883
Journ. de sciences medicale de Lille 12. 13.
Chemisch-technischer Centralanzeiger 14.
The Druggist Circular 7.
Jacobsen, E., chemisch-technisches Repert. 1882. 2. 1.

Jena, den 17. Juli 1883. *E. R.*

Halle a. S., Buchdruckerei des Waisenhauses.

ARCHIV
DER
PHARMACIE.

Zeitschrift
des
Deutschen Apotheker-Vereins.

10. Jahrgang.

Bd. 221, Hft. 8.
(Dritte Reihe. Bd. 21. Hft. 8.)

Herausgegeben vom Vereins-Vorstande unter Redaction

von

E. Reichardt.

August.

Mit Beiblatt No. 7 u. 8.

enthaltend die Bekanntmachungen des Vorstandes und amtliche Verordnungen.

Im Selbstverlage des Vereins.

In Commission der Buchhandlung des Waisenhauses in Halle a/S.

1883.

Redaction geschlossen am 18. August. Ausgegeben am 30. August 1883.

Nachricht.

Es wird gebeten, alle Beiträge für das Archiv an den Redacteur desselben, Hrn. Professor Dr. E. Reichardt in Jena, alle die Verwaltung des Archivs und die Mitgliederliste betreffenden Nachrichten an die „Archiv-Verwaltung“ z. Z. Hrn. Med. Ass. Pusch in Dessau einzusenden.

Inhalt.

A. Originalmittheilungen.

B. Monatsbericht.

ARCHIV DER PHARMACIE.

21. Band, 8. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Beiträge zur Kenntniss pharmaceutisch wichtiger Gewächse.

Von Arthur Meyer,
Assistent am pharmaceut. Institut der Universität Strassburg.

V. Ueber Gentiana lutea und ihre nächsten Verwandten.

Eine von der naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Strassburg mit dem Preise gekrönte Abhandlung.

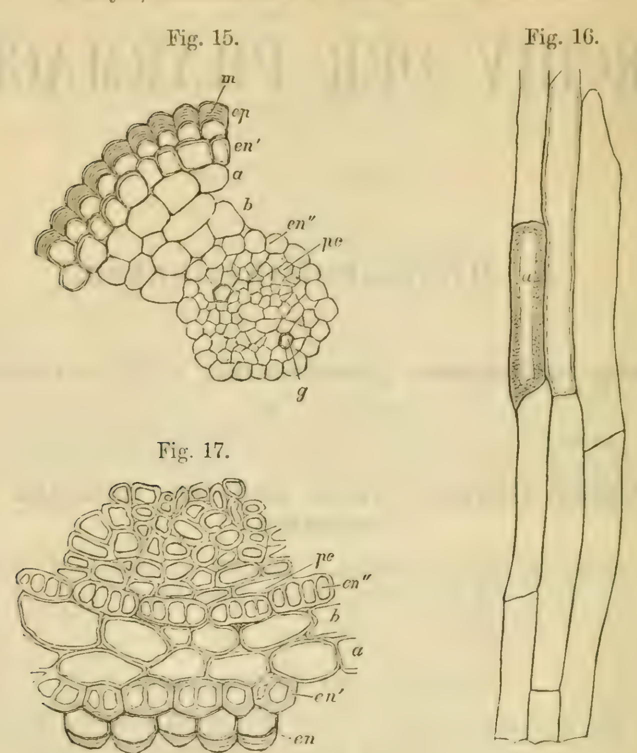
(Schluss.)

Anatomie der Seitenwurzel.

Bau der primären Rinde vor der Peridermbildung und Entstehung des Periderms.

Eine junge Seitenwurzel, deren centrales Gefässbündel meist diarch ist, wie das der Keimwurzel, zeigt, wenn die beiden Erstlingstracheen eben ausgebildet sind, wobei die Dicke der Wurzel auf 0,3 mm. steigen kann, folgendes. Ihre Epidermis besteht aus stark längsgestreckten Zellen, deren Aussenwand gewölbt und stark verdickt ist — Fig. 15 und 16 *ep* —. Nur eine dünne, die Zellwand ringsum durchziehende Lamelle, welche mit der Cuticula zusammenhängt, ist cuticularisirt; die Verdickungsschicht — 15, *m* — löst sich in der Jugend völlig in Schwefelsäure, und erst kurz vor dem Absterben der Zelle leistet sie der Schwefelsäure einigen Widerstand.

Mit dieser Epidermis wechseln die Zellen der äusseren Endodermis regelmässig ab. Letztere haben in dem vorliegenden jugendlichen Zustande noch ganz die Form der Epidermiszellen — Fig. 15, *en'* — nur kommen einzelne Kurzzellen in ihr vor — Fig. 18, *k* —. Ihre dünnen Wände erscheinen überall fast gleichmässig verdickt und



enthalten eine rings geschlossene, dünne Suberinlamelle. Die Radialwände zeigen deutliche Wellung.

Auf die Endodermis folgt eine Lage lückenlos verbundener Zellen, die Hypodermis, dann noch zwei Lagen gewöhnlich Intercellularräume zwischen sich lassender Rindenparenchymzellen.

Die nun nach innen zu die primäre Rinde abschliessende innere Endodermis besteht aus Zellen, deren unverdickte Wandungen eine rings geschlossene Suberinlamelle führen, überhaupt den Zellen der äusseren Endodermis gleichen, Kurzzellen kommen in ihr nur sporadisch vor.

Ist die Wurzel etwa zur Dicke von 0,6 mm. herangewachsen, so zeigen sich — Fig. 17 — die beiden Endodermen — *en'* und en'' — durch radiale Wände getheilt und zwar die äussere meist durchgehend in zwei Zellen, die innere in etwa 4 — 5 Zellen. Dabei sind beide in tangentialer Richtung gewachsen, ohne dass der Radialdurchmesser merklich zugenommen hat.

In diesem Stadium beginnt schon die sogleich zu schildernde Sprengung der Epidermis.

Meist ehe noch die Wurzel die Dicke eines Millimeters erreicht hat, sprengt der heranwachsende Gefässcylinder alles, was ausserhalb der inneren Endodermis liegt, ab. Der so abgeworfene Schichtencomplex zeigt folgenden Bau. Die auseinander gesprengten Zellen der Epidermis liegen, nur noch mit ihren Enden zusammenhaltend, ein weitmaschiges Netz bildend, auf der noch völlig geschlossenen äusseren Endodermis. Die Zellen der letzteren zeigen jetzt von der Fläche gesehen verdickte, getüpfelte Wände — Fig. 18, *l* — und eine deutlich zart gefaltete Suberinlamelle, welche der primären, allein verkorkten Zellmembran angehört. Diese bleibt bei der Behandlung der Endodermis mit Schwefelsäure übrig — Fig. 18, *s* —, während die secundären Theilwände alle gelöst werden.

Fig. 18.

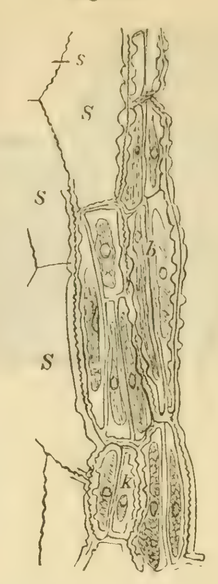
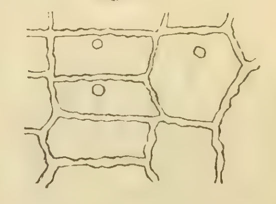
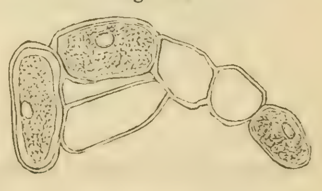


Fig. 19.



Unter der Endodermis erkennt man das noch völlig lückenlos verbundene Hypodermgewebe — Fig. 19 — und dann die weit auseinander gerissenen Zellen des Rindenparenchym — Fig. 19a —. Der eben beschriebene Complex der abgestossenen Rindenlelemente bleibt noch eine Zeit lang als loser Mantel um die Wurzel hängen, deren schützende Hülle jetzt die innere Endodermis bildet.

Fig. 19a.



Die innere Endodermis ist in diesem Stadium sehr charakteristisch, wesentlich aber analog wie die äussere Endodermis gebaut, bevor letztere abgestossen wurde. Ihre Zellen sind so sehr in die

Fig. 20.

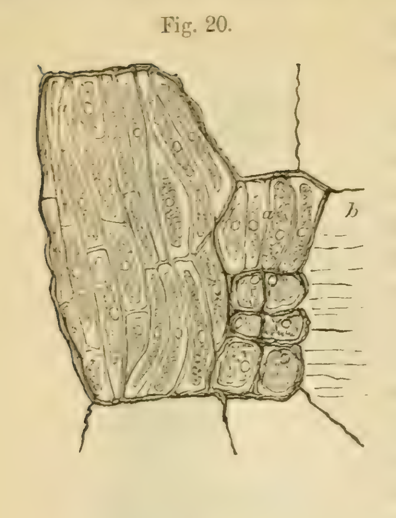


Fig. 21.

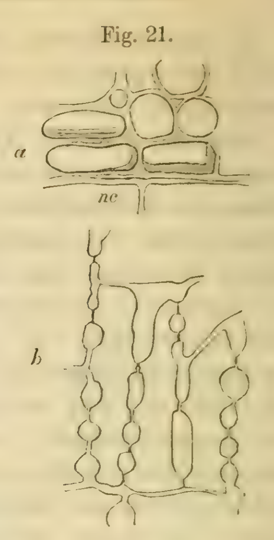
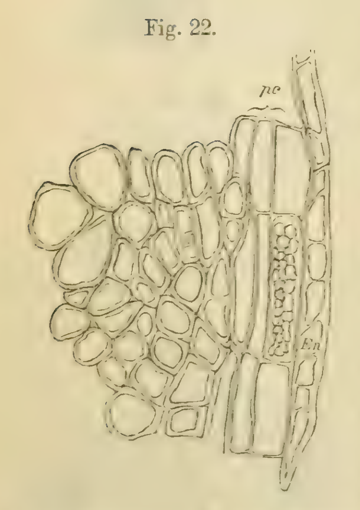


Fig. 22.



Breite gedehnt, dass sie nur noch wenig in der Richtung der Hauptachse gestreckt erscheinen — Fig. 20 —. Eine grosse Anzahl querer und längsverlaufender, unverkorkter Theilwände geben der durch eine ringsgeschlossene Korklamelle charakterisirten Endodermiszelle ein eigenthümliches Ansehen — Fig. 20, *a* —.

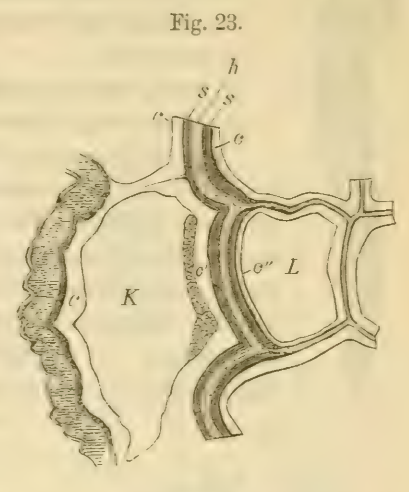
Die Elemente des zunächst innerhalb der Endodermis gelegenen Pericambium gleichen denen der in Fig. 19 abgebildeten Zellschicht jetzt völlig, und es folgt auf dieselben noch eine Lage ebenfalls lückenlos verbundener Zellen, welche die Initialzellen der secundären Hypodermschicht werden — Fig. 21 —.

Hat der Durchmesser der Wurzel etwas mehr als 1 mm. erreicht, so beginnt in der Pericambiumschicht eine Tangentialtheilung der Zellen — Fig. 22, *pc* —, welche centripetal fortschreitet und zur Entstehung einer Korkschicht Veranlassung giebt, durch welche die innere Endodermis abgestossen wird.

Die äussersten Producte des phellogenen Meristems verwittern sehr bald, und die Korkschicht älterer Wurzeln zeigt deshalb meist nur 5 Lagen von Korkzellen.

Diese Zellen sind quer gestreckt, etwa 4—5mal breiter als lang und erscheinen im Längsschnitte fast quadratisch — Fig. 23 —. Die gemeinsame Wandung der Zellen besteht aus den typischen 5 Lamellen. Die Mittellamelle — *h* — ist in der gemeinsamen Tangentialwand der äussersten und vorletzten Korkzelle sehr deutlich ausgebildet; die Korklamellen — s — sind scharf abgegrenzt, die Celluloseschläuche *c'* und *c''* sind ungleich stark ausgebildet. Die Wände der Korkzellen sind getüpfelt und die älteren Korkzellen zeigen die Mittellamelle in fast gleichmässig breite Bänder zerrissen.

Fig. 23.



Bau des Gefässcylinders.

Der primäre Bau des innerhalb des Pericambium liegenden Gefässcylinders gleicht dem des centralen Theiles der jungen Keimwurzel völlig, und da auch die Entstehung des Cambium in normaler Weise vor sich geht, so können wir sogleich zur Betrachtung einer Wurzel schreiten, deren Cambiumring völlig geschlossen, deren Elemente etwa die normale Form und Grösse erreicht haben. Bemerken will ich nur nochmals, dass die secundäre Hypodermschicht kein Product des Korkmeristems ist, sondern aus der Schicht hervorgeht, welche hinter dem Pericambium der Wurzel liegt.

Bei Betrachtung einer etwa 5 mm. dicken Seitenwurzel finden wir nun folgendes.

Als Product der Theilung der Hypoderminitialschicht ist ein mehrere Zelllagen dickes, intercellularraumfreies Gewebe, bestehend aus tafelförmigen, im Tangentialschnitte fast quadratischer Zellen, entstanden.

Fig. 24.



1. Tracheen,
2. Siebröhren,
3. derbe collenchymatische Faserzellen,
4. dünnwandige Parenchymzellen, centrifugal hingegen
1. Siebröhren,
2. derbe, collenchymatische Faserzellen,
3. dünnwandige Prosenchymzellen.

Alle die genannten Elemente bestehen mit Ausnahme der verholzten Tracheen aus mit Chlorzinkjod sich leicht bläuender Cellulose, die in dem Hypoderm und bei den derben Faserzellen allerdings in mehr oder minder starkem Maasse collenchymatische Eigenschaften zeigt. Wie schon bei der Keimwurzel erwähnt, sind alle Gefässe Netzfasertracheen — Fig. 24 —. Die Durchlöcherung der theils geneigten, theils horizontalen Zwischenwand findet

Fig. 25.

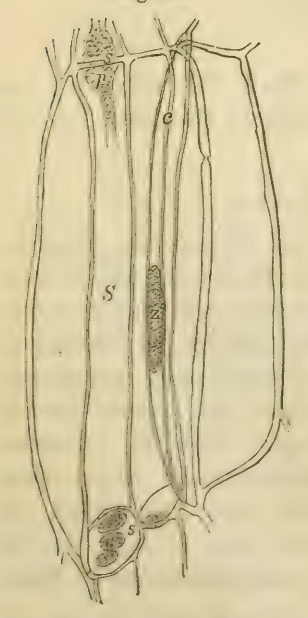
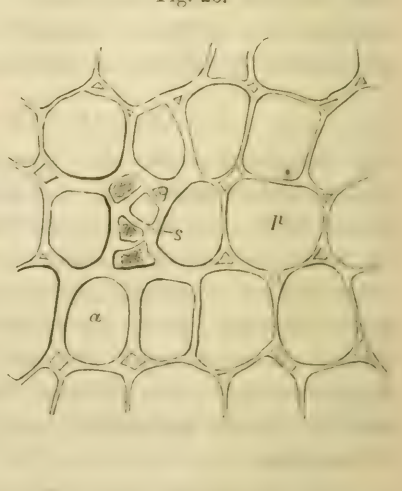


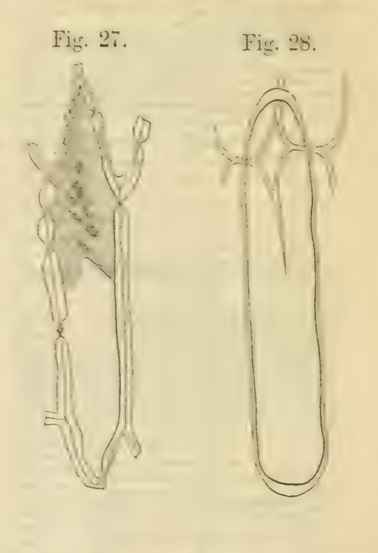
Fig. 26.



mittelst einer kreisförmigen einzigen Oeffnung oder auch in Leiterform statt.

Die Siebröhren — Fig. 25 und 26, *S* — sind sehr zart, besitzen den typischen Bau und haben mehr oder weniger schräg gestellte

Zwischenwände, die gewöhnlich drei ovale Siebplatten zeigen, welche durch einige Querstreifen meist in ein paar eckige Felder getheilt sind. Die Siebporen sind äusserst fein. Die Cambiformzellen sind sehr eng und von der Länge der Siebröhrenglieder. Die derben Faserzellen besitzen mehr oder weniger stark verdickte Wände mit unregelmässig vertheilten, schräg stehenden Tüpfeln — Fig. 27 —; sie haben im Querschnitte meist eine annähernd quadratische Gestalt und zeigen auch auf sehr dünnen Schnitten bei hoher Einstellung einen durch ihre collenchymatische Natur bedingten stärkeren Glanz als die übrigen Elemente. Vor dem Strangparenchym sind sie auch durch ihren lückenlosen Verband ausgezeichnet.

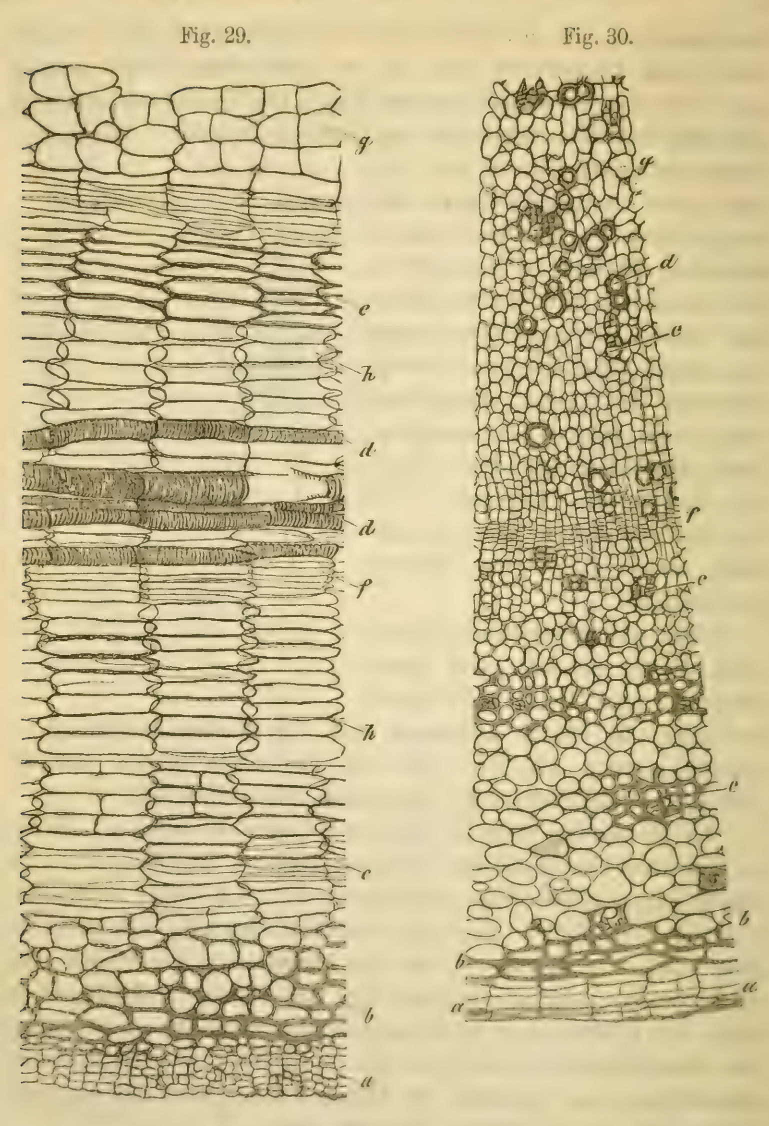


Derbe wie dünnwandige Faserzellen theilen sich oft durch Querwände in zwei Zellen, die dann isodiametrische Gestalt annehmen und für Markstrahlenparenchym gehalten werden könnten. Auch in der Rinde theilen sich die gestreckten Zellen oft in 3 — 4 isodiametrische Elemente.

Da alle Zellen ungefähr die Längsdimension behalten, die sie im Cambiumzustande hatten, und nachträgliche Streckungen nur in sehr geringem Maasse und gleichmässig an allen Zellen stattfinden, so stehen die Enden aller nebeneinander liegenden Elemente in einer Fläche — Fig. 30 —, und ein Längsschnitt der Wurzel zeigt schon für das unbewaffnete Auge eine zarte Quer- und Längsstreifung. Die Querstreifung wird hauptsächlich durch die an der Spitze der dünnwandigen Prosenchymzellen liegenden lufterfüllten Intercellularräume sehr verstärkt, die Längsstreifung rührt von den Zellwänden der durchschnittenen Elemente her.

Auch die radiale Anordnung der durch die Thätigkeit des Cambium gebildeten Elemente wird verhältnissmässig wenig gestört. So zeigt uns der Querschnitt der Wurzel — Fig. 29 — zuerst im Holztheile ein Gewebe, welches der Hauptmasse nach aus in Radialreihen geordneten dünnwandigen Faserzellen besteht. Wo die radiale

Fig. 29. Fig. 30.



Anordnung derselben unterbrochen ist, liegt die Ursache in einem mässigen Breitenwachsthume der vorhin besprochenen isodiametrischen Theilproducte der gestreckten Zellen, welche in kleinen, unregelmässig vertheilten Nestern auftreten, die sich hauptsächlich im Centrum der Wurzel bilden und niemals dicht an Tracheensträuge

grenzen. Die Reihen dieses prosenchymatischen Gewebes werden nun zuerst durch die Tracheen unterbrochen, welche in dichtere oder lichtere Radialreihen geordnet sind. Diese Reihen setzen sich, während die Elemente successive kleiner und weniger dicht gestellt erscheinen, bis zum Centrum der Wurzel fort. Innerhalb der Radialreihen, derselben Initialzelle ihren Ursprung verdankend wie die Tracheen, liegen ferner auch Siebgruppen — Fig. 30, *c* —, die dann rings von derben Faserzellen umgeben werden, von Elementen, welche als das Festigungsgewebe der Siebgruppen zu betrachten sind.

Siebgruppen unterbrechen auch die zwischen den Tracheenstreifen liegenden Radialreihen von dünnwandigem Prosenchym überall, so dass von Markstrahlen bei der Enzianwurzel auch dann kaum geredet werden könnte, wenn man annehmen wollte, dass sich Strang- und Strahlenparenchym in ihrer Form völlig glichen.

Die Rinde erscheint weder für das blose Auge noch bei Lupenbetrachtung auf dem Querschnitte strahlig. In der That sind auch hier die Siebbündel unregelmässig über den Querschnitt zerstreut. Die durch die starke Vergrösserung des Holzcylinders hervorgerufene Dehnung der Rinde bewirkt schnell eine Verschiebung aller Producte der verschiedenen Initialzellen des Cambium. In der Peripherie der Rinde entstehen aus demselben Grunde auch bald unregelmässige Intercellularlücken, da sich die prosenchymatischen Zellen, welche aus dem Cambium direct hervorgegangen sind, höchstens in 6, gewöhnlich in vier isodiametrische Zellen theilen, die relativ schwach wachsen und so der Dehnung der Rinde durchaus nicht folgen können.

Weiter nach innen, wo wohl die Theilung in den dünnwandigen Faserzellen schon stattgefunden hat, doch keine zu starke Dehnung, sind die Siebstränge nebst den sie begleitenden und umschliessenden Faserzellen durch die aus dem Prosenchym entstandenen Parenchymnester in tangentialer Richtung so auseinandergetrieben, dass ihr Verlauf auf dem Tangentialschnitte wie ein Netz erscheint, dessen Maschen durch die Parenchymmassen ausgefüllt sind, welche hier normalen Markstrahlen sehr ähnlich sehen.

An der Grenze des Rindenparenchym treten hier und da Hypodermelemente zwischen das Netz der Siebstränge.

Physiologisches.

In den assimilirenden Zellen der Blattlamina von Gentiana lutea wird zu keiner Zeit Stärke gebildet; die Chlorophyllkörner zeigen sich immer frei von Einschlüssen, ja selbst die Spaltöffnungsschliesszellen der Blätter, die bei den meisten, sonst keine Stärke erzeugenden Pflanzen Stärkekörner enthalten, fand ich frei von Stärke. Die Pflanze legt überhaupt in der Regel ihre stickstofffreien Reservestoffe nicht in Form von Stärke nieder, und auch in dem specifischen Reservestoffbehälter der Pflanze, finden wir deshalb zu keiner Jahreszeit Amylum abgelagert. Als stickstofffreie Reservestoffe scheinen hier hauptsächlich Oel und Zucker zu dienen.

Das Oel findet sich in grösseren Tropfen im Protoplasma aller Zellen eingelagert. Blüthenknospen und Blattknospen, die also auch stärkefrei sind, führen sehr reichlich Oel, vorzüglich in der Epidermis.

Da ich in der frischen Wurzel, die im Herbst gesammelt war, nur 6 % der Trockensubstanz an Oel fand, so deutet dies darauf hin, dass wir als vorzüglich wichtigen Reservestoff die Gentianose (Siehe 4), einen krystallisirbaren, zuckerähnlichen Körper, und dessen Inversionsproducte zu betrachten haben, da nach Vogel (10, p. 330) 12—15 % Zucker in der Wurzel enthalten ist, aus dem man nach Flückiger (5, pag. 389) 5 % Alkohol bezogen auf Frischsubstanz erhalten kann.

Trotzdem aber die Stärke weder in den assimilirenden, grünen Zellen noch in den farblosen der Reservestoffbehälter zu finden ist, geht den Zellen der Pflanze die Fähigkeit Stärke zu erzeugen durchaus nicht völlig ab. In der Umgebung der Gefässbündel der Blattnerven findet man nämlich fast immer als Einschlüsse der hellgrünen Chlorophyllkörner der Parenchymzellen farblose, kugelige Massen, die sich mit Jodwasser roth und violett färben und schon durch sehr dünne Jodjodkaliumlösung sofort unter Rothfärbung quellen. Es sind dieses durch die Fermente der Zellen stark veränderte Stärkekörner, die sich bei Gentiana lutea nur noch in der Gefässbündelscheide der Blattstiele ausbilden können, einer Gewebeschicht, welcher diese Eigenschaft auch bei stärkereichen Pflanzen besonders zukommt, was veranlasst hat, sie als den hauptsächlichen Transportweg für die Stärke zu betrachten. Diese Auffassung scheint, wie ich an anderer Stelle noch näher auseinandersetzen werde, unrichtig zu sein. Das Vorkommen der Stärkekörner an

der besprochenen Stelle bei Gentiana lutea scheint, wie in allen anderen ähnlichen Fällen, seinen Grund vielmehr darin zu haben, dass die grosse Menge von Kohlehydraten, die von den Blättern erzeugt werden, hauptsächlich ihren Weg durch die wenigen Elemente des Blattspurbündels nehmen müssen, so dass die denselben direct angrenzenden Zellen durch Diffusion einen so grossen Ueberschuss von diesen Substanzen erhalten, dass sie gezwungen sind, denselben in Form des condensirtesten Reservematerials, der Stärke, niederzulegen. Die Gefässbündelscheide würde auch nur einen sehr kurzen Leitungsweg für die Kohlehydrate bilden, da sie ja nur einige Centimeter lang ist und in den hier und da meterlangen unterirdischen Theilen der Pflanze durchaus fehlt. Mir scheint daher die Theorie viel mehr Wahrscheinlichkeit zu besitzen, dass die Siebröhren die vorzüglichsten Diffusionswege der gelösten stickstofffreien und stickstoffhaltigen Assimilationsproducte der Blätter sind, wodurch sie durch den directen Zusammenhang der Protoplasmakörper ihrer Glieder sehr geeignet erscheinen. Ist diese meine Ansicht richtig, so wäre also dieses Zuleitungssystem bei Gentiana folgendermaassen aufzufassen. Die feinsten Siebröhrenstränge, welche die Tracheen überall bis fast zu den äussersten Enden begleiten und zur directen Aufnahme aller überschüssigen Assimilationsproducte der grünen Blattparenchymzellen dienen, sammeln sich in den stärkeren Nerven zu immer dickeren Strängen. Ein Theil dieser Stränge verläuft an der Oberseite der Blattnervengefässbündel, ein anderer an der Unterseite, und beide steigen, getrennt durch eine Tracheenschicht, nach dem Stamme zu durch den Blattstiel. Die Stränge, welche auf der Oberseite der Gefässbündel des Blattstieles liegen, treten in das Holz und in das Mark ein und laufen bis in die Wurzelspitze in diesen Gewebepartien hinab, überall die Ernährung der langlebigen Zellen des Wurzelinnern besorgend und ihren Ueberschuss an Nährstoffen dort niederlegend. Das Holz und das Mark wird also hier direct ernährt und das Fehlen von Markstrahlen hängt vielleicht mit diesem Verhältnisse zusammen. Die gleichmässige Vertheilung der zahlreichen, überall primär d. h. im Cambium oder im Vegetationspuncte angelegten Siebstränge (siehe hiergegen die Vermuthung von Weiss — 7, pg. 89 —) macht wohl auch die Entstehung secundärer Cambien unnöthig, wie wir sie sonst bei vielen anderen fleischigen, verdickten Wurzeln, z. B. bei Cochlearia Armoracia, Bryonia dioica, Rheum officinale, finden.

Die auf der Unterseite der bicollateralen Gefässbündel des Blattstieles liegenden Siebstränge finden ihre Fortsetzung in denen von Rinde und Wurzel und ernähren diese Partien der Pflanze speciell. Umgekehrt ist dieses System von Siebröhren sehr geeignet, im Frühjahre eine ausgiebige Beförderung der Nährstoffe, vorzüglich des Zuckers, nach dem Vegetationspunkte hin zu übernehmen.

Erwähnenswerth vom physiologischen Standpunkte aus ist auch die Art der Ablagerung des Kalkoxalates in unserer Pflanze. Bei vielen anderen Pflanzen finden sich besondere Zellen, in denen das Oxalat ausschliesslich niedergelegt wird; diese fehlen bei Gentiana, und es finden sich dafür in allen Parenchym- und Prosenchym-Zellen der Pflanze Krystalle von Oxalat, die aber in den Zellen der Wurzel so klein sind, dass man sie leicht übersehen kann.

Die ganze Pflanze schmeckt stark bitter und wird wohl deshalb von den weidenden Thieren nicht gefressen. Der höchst charakteristische Geschmack wird durch einen bitteren, in Wasser leicht löslichen Körper bedingt, durch das Gentiopikrin Kromayer's, welcher im Zellsafte der Pflanze gelöst zu sein scheint. Die geringe Menge von 1 pro Mille des Körpers genügt zur Hervorrufung des stark bittren Geschmackes aller Theile der Pflanze.

Welche physiologische Bedeutung das Gentisin, ein dem gelben Farbstoffe von Morus tinctoria nahe stehender Körper, der für Gentiana lutea ebenfalls charakteristisch ist, hat, ist nicht bekannt.

Die Droge.

Die im Handel vorkommende Droge „Radix Gentianae" besteht aus dem ganzen unterirdischen Theile ziemlich kräftiger Pflanzen.

Wenn man Rhizom und Wurzel gut und schnell trocknet, so bleiben sie völlig weiss und brechen leicht. Die gelbe bis braune Farbe der Droge entwickelt sich nur, wenn durch langsames Trocknen und längeres Liegen der feuchten Waare tiefer gehende Zersetzungen des Zellinhaltes eintreten. Dann entwickelt sich auch der specifische Geruch der Droge, der bei schnell getrockneten Wurzeln kaum vorhanden ist.

Die braune Färbung tritt vorzüglich in den Siebsträngen und dem Cambium der Droge auf und die Zeichnung des Wurzelquerschnittes ist durch die Anordnung der hauptsächlich braun gefärbten Siebgruppen bedingt.

Da Berg auf die Siebröhren noch keine Rücksicht nehmen konnte, ist gerade die Zeichnung des Wurzelquerschnittes von Gentiana lutea eine derjenigen aus seinem vorzüglichen anatomischen Atlas (14, Tafel 14, 36), welche als völlig veraltet und unverständlich zu bezeichnen ist, worauf ich die Besitzer des Werkes hier noch zuletzt aufmerksam machen will.

Gentiana punctata, pannonica und purpurea.

Ausser Gentiana lutea werden von den einheimischen Gliedern der Gattung noch die in der Ueberschrift genannten drei Pflanzen pharmaceutisch verwandt. Alle drei stehen der Gentiana lutea systematisch sehr nahe. Ihre Verwandtschaft spricht sich am deutlichsten in der Uebereinstimmung aus, welche die vegetativen Theile der Pflanzen in morphologischer und anatomischer Beziehung zeigen. Nur sehr kleine Unterschiede lassen sich zwischen Gentiana lutea und den übrigen drei Species auffinden.

Die ganzen Pflanzen sind kleiner als Gentiana lutea, und die Rhizomköpfe derselben zeichnen sich durch die lange Persistenz der braunen, häutigen, glänzenden Blattscheidenreste aus. Bei allen drei Pflanzen scheint, nach den wenigen Exemplaren, die mir lebend zur Verfügung standen, zu urtheilen, häufig nur eine Seitenknospe nach dem Zugrundegehen der Terminalknospe durch das Blühen des Stammes die Fortentwickelung des Rhizoms zu übernehmen, so dass einfache Sympodien häufiger vorkommen als bei Gentiana lutea. Die mir vorliegenden Pflanzen hatten 6 — 10 Jahre gebraucht, ehe sie nach dem Absterben des ersten Blüthenschaftes einen zweiten entwickeln konnten, der dritte Blüthenstand befand sich dagegen schon am Ende eines 3 — 5jährigen Rhizomstückes.

Ausser dem zarteren Baue aller Elemente, welchen die drei Species zeigten, konnte ich keinen anatomischen Unterschied zwischen den Vegetationsorganen derselben und denen von G. lutea finden.

Auch in chemischer Beziehung ist mir kein Unterschied zwischen den 4 Formen bekannt geworden. Durch diese Thatsache werden die Differenzen, welche die vier Pflanzen bezüglich der Blüthen zeigen um so interessanter, Unterschiede, die sich sowohl auf Farbe als Form der Blüthen erstrecken.

H i e r mag in der That der Gedanke nicht zu verwerfen sein, dass die hauptsächlichsten Kreuzungsvermittler der drei letzten

Species züchtend auf Form und Farbe der Blüthe eingewirkt haben (2, pag. 331), und dass die 4 Pflanzen auch phylogenetisch nahe verwandt sind.

Strassburg, im December 1882.

Literatur.

1) A. W. Eichler, Blüthendiagramme. Leipzig 1875.

2) Hermann Müller, Alpenblumen, ihre Befruchtung durch Insecten etc. Leipzig 1881.

3) Kerner, Die Schutzmittel der Blüthen gegen unberufene Gäste. Wien 1876.

4) Arthur Meyer, Ueber Gentianose, Zeitschrift für physiol. Chemie von Hoppe-Seyler. Bd. VI. Heft 2.

5) Flückiger, Pharmacognosie des Pflanzenreichs. 1882.

6) Russow, Betrachtungen über das Leitbündel- und Grundgewebe. 1775. pag. 27.

7) J. Weiss, Flora 1880, Anatomie und Physiologie fleischiger Wurzeln.

8) K. Goebel, Beiträge zur Morphologie und Physiologie des Blattes. Botanische Zeitung 1880.

9) de Bary, Vergleichende Anatomie der Vegetationsorgane der Phanerogamen und Farne. Leipzig 1877.

10) Aug. Vogel, Arzeneikörper aus den drei Naturreichen in pharmacognostischer Hinsicht. Wien 1880.

11) Berg, Anatomischer Atlas zur Pharmaceutischen Waarenkunde. Berlin 1865.

Beschreibung der Abbildungen.

Die eingeklammerten Zahlen geben die Vergrösserungen an, bei denen die Abbildungen gezeichnet wurden.

Gentiana lutea.

Fig. 1. Keimpflänzchen, dessen Cotyledonen noch in der Samenschale stecken.

Fig. 2. Keimpflänzchen, welches die Primordialblätter entwickelt hat.

Fig. 3. Vier Monate altes Pflänzchen, dem die Laubblätter genommen sind; *L* Laubblatt, *St* epicotyles Glied, *H* hypocotyles Glied, *W* stark verdickte Nebenwurzel.

Fig. 4. Entwickelung des Laubblattes eines jungen Pflänzchens (Fig. 3); *a—d* successive Entwickelungsstadien, die bei verschiedener Vergrösserung gezeichnet sind, *f* Medianschnitt durch *a*.

Fig. 5. *A* von den Blattbasen umgebene Terminal-Knospe einer noch nicht blühreifen Pflanze, *C* Scheide des innersten Laubblattes. *B* Knospe aus *A*. *C* Knöspchen aus der Achsel eines jungen Blattes von *B*. Ende des

Rhizomes einer verblühten Pflanze. *k*, *k'*, *k*,'' Knospen. *D* Basis des Blüthenschaftes. *E* Ende eines Rhizoms, dessen Terminalknospe vor 6 Jahren zum Blüthenschafte ausgewachsen war. *M* Narbe des Blüthenschaftes.

Fig. 6a. Axiler Längsschnitt durch Knospe *A* der Fig. 5.

Fig. 6b. Diagramm einer Partialinflorescenz, in welchem nur das Deckblatt, die Vorblätter und die Carpiden gezeichnet sind.

Fig. 7. Querschnitt durch das Ende des oberen Drittels des hypocotylen Gliedes einer Keimpflanze, welche ihre Cotyledonen eben entfaltet hatte (180).

Fig. 8. Querschnitt des gefässführenden Cylinders aus dem Ende des zweiten Drittels des hypocotylen Gliedes derselben Pflanze (380).

Fig. 9. Querschnitt durch dasselbe Pflänzchen dicht oberhalb der Wurzel (380), *s* Siebtheil des Bündels. *e* Epidermiszellen der Wurzel. *E* Epidermiszellen des hypocotylen Gliedes, welche sich nach unten an die innere Epidermis der Wurzel anschliessen, *i* Innere Endodermis.

Fig. 10. Querschnitt durch den Gefässbündel führenden Cylinder des oberen Drittels einer Keimpflanze, welche die Primordialblätter ausgebildet hatte. *E* Endodermis, *c* Cotyledonarspurbündel, *a* u. *a'* Gefässspur der Primordialblätter, *s* markständiger Siebstrang.

Fig. 11. Bicollaterales Gefässbündel aus dem Primordialblatte.

Fig. 12. Schema, welches den Zusammenhang der Siebröhrenstränge und Gefässstränge des Primordialblattstieles mit den Mark-, Holz- und Rindensträngen des Stammes verdeutlichen soll. *M* Mark, *P* Rindenparenchym. *c* Cambium, *t* Tracheen, *s*, *s'* *s''* Siebröhren.

Fig. 13. Schema der Keimpflanze nach Ausbildung der Primordialblätter; *P* Primordialblattbasis, *csch* Cotyledonarscheide, *H* Hypocotyles Glied. *W* Wurzel, *ep'* Epidermis der Wurzel, *än* äussere Endodermis, *en* innere Endodermis, *Ep* Epidermis des hypocotylen Gliedes.

Fig. 14. Axiler Längsschnitt durch den oberen Theil der Keimpflanze, welche die Primordialblätter ausgebildet hat. Der Schnitt hat die Unterseite des ersten Laubblattes *ep*, die Epidermis der Oberseite der Cotyledonarscheide *ep'* und die Epidermis des hypocotylen Gliedes *Ep* nebst der inneren Endodermis *en* getroffen und zeigt in *a*, *b* und *c* die nachträglich verkorkten Zellen.

Fig. 15. Querschnitt durch eine junge Seitenwurzel; *ep* Epidermis, *en'* äussere Endodermis, *a* und *b* Parenchym der Rinde, *en''* innere Endodermis, *pc* Pericambium, *g* Erstlinge des Gefässtheiles (180).

Fig. 16. Epidermis der in Fig. 17 im Querschnitte gezeichneten Wurzel; *a* unverletzte Zelle (180).

Fig. 17. Querschnitt durch einen 0.7 mm. dicken Wurzelzweig. Bedeutung der Buchstaben wie bei Fig. 15 (180).

Fig. 18. Aeussere Endodermis der eben abgestossenen primären Rinde einer jungen Wurzel. *k* Kurzzellen, *l* Langzellen, *s* Suberinlamelle, *S* mit Schwefelsäure behandelte Zellen, von denen nur noch die Suberinlamelle übrig ist (180).

Fig. 19a. Unter der äusseren Endodermis (Fig. 18) liegende Schicht lückenlos verbundener Zellen (180).

Fig. 19b. Parenchym der abgestossenen primären Rinde (180).

Fig. 20. Innere Endodermis einer Wurzel, welche die primäre Rinde oben abgestossen hat; *a* eine in Spiritus liegende grosse Zelle, *a'* eine kleinere Zelle, *b* eine grosse Zelle nach Behandlung mit Schwefelsäure (180).

Fig. 21. Innerhalb des Pericambiums (*pc*) liegende Schicht lückenlos verbundener Zellen im Längsschnitte (*b*) und im Querschnitte (*a*) (180).

Fig. 22. Entstehung des phellogenen Meristems innerhalb der äusseren Endodermis.

Fig. 23. Radialer Längsschnitt durch einige Korkzellen; *L* innere Korkzelle, *K* äusserste Korkzelle, *c* Celluloseschlauch, *s* Suberinlamelle, *h* Mittellamelle (760).

Fig. 24. Ein Stück einer Trachee aus der in Fig. 29 abgebildeten Wurzel (200).

Fig. 25. Längsschnitt durch eine Siebröhrengruppe; *S* Siebröhre, *s* Siebplatte von oben gesehen, *p* Siebplatte durchschnitten.

Fig. 26. Querschnitt durch eine Siebröhrengruppe; *a* derbe Faserzelle, *p* dünnwandige Prosenchymzelle, *s* Gruppe von Siebröhren und Cambiformzellen, die aus einer Cambiumzelle entstanden ist (380).

Fig. 27. Längsschnitt durch eine collenchymatische Faserzelle aus der Umgebung der Siebröhren (190).

Fig. 28. Dünnwandige Prosenchymzelle aus der Wurzel (190).

Fig. 29. Querschnitt durch eine ältere Wurzel. In den beiden letzten Figuren bedeutet *a* Korkzelle, *b* die unter dem Periderm liegende Schicht von Tafelzellen, *c* Siebröhrengruppe, *d* Tracheen, *e* derbe Faserzellen, *f* Cambium, *g* getheilte Faserzellen, *h* Faserzellen.

Fig. 30. Axiler Längsschnitt durch eine ältere Wurzel.

Mittheilungen aus dem chemisch-pharmaceutischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.

I. Zum Nachweise der Blausäure bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen.[1]

nach Untersuchungen von P. Schönfeldt und H. Beckurts
mitgetheilt von Heinrich Beckurts.

Die Blausäure resp. die giftigen Metallcyanide werden bei gerichtlich chemischen Untersuchungen bekanntlich in der Weise nachgewiesen, dass man die Untersuchungsobjecte mit Weinsäure sauer macht, hierauf der Destillation unterwirft und im Destillate die Blau-

1) Die Arbeit wurde auf Veranlassung von R. Otto bei Gelegenheit der Bearbeitung der VI. Auflage der Ausmittelung der Gifte ausgeführt.

säure auf die eine oder andere bekannte Weise nachweist. Das Vorhandensein freier Blausäure im Destillate ist aber nur dann für die Gegenwart freier Blausäure oder eines giftigen Metallcyanides in dem Untersuchungsobjecte beweisend, wenn die gleichzeitige Gegenwart von gelbem Blutlaugensalz, überhaupt von anderen demselben Typus angehörenden nicht giftigen Doppelcyaniden, ausgeschlossen ist, denn auch diese Salze geben mit ganz verdünnten Mineralsäuren, selbst mit wenig Weinsäure destillirt, worauf J. Otto zuerst hingewiesen hat, ein blausäurehaltiges Destillat. Dass ein Untersuchungsobject Blutlaugensalz oder ein Gemenge von diesem Salz und Cyankalium enthalten könne, ist wohl früher bislang kaum für möglich gehalten worden, so dass die Vorprüfung auf etwa vorhandene nicht giftige Doppelcyanide gewiss meistens unterlassen wurde. Der von Ludwig und Mauthner[1] beschriebene Vergiftungsfall, dem der Briefträger Hittmann zum Opfer fiel, beweist die Möglichkeit eines solchen gleichzeitigen Vorkommens und die Nothwendigkeit der Prüfung auf gelbes Blutlaugensalz vor der Untersuchung auf Blausäure. Ludwig und Mauthner erhielten nämlich nach dem Ansäuren der Untersuchungsobjecte sowohl mit Eisenchlorid den intensiv blauen Niederschlag von Berlinerblau, als auch mit Kupfervitriol die charakteristisch rothbraune Fällung von Kupferferrocyanür. Das in den Massen nachgewiesene Ferrocyankalium war in diesem Falle eine Verunreinigung des Cyankaliums, des angewandten Giftes, gewesen.

Die Frage nach brauchbaren Methoden zum Nachweis von Blausäure oder giftigen Cyaniden neben einem der nicht toxischen Doppelcyanide, wie Ferrocyankalium etc., ist durch diesen Vergiftungsfall eine brennende geworden.

Die früher geltende Ansicht, dass eine Ferrocyankalium oder andere nicht giftige Doppelcyanide enthaltende Masse bei der Destillation im Wasserbade keine Blausäure abgebe, wenn man mit Weinsäure nur schwach sauer mache, hat schon R. Otto[2] vor Jahren widerlegt. Die von Otto in dieser Richtung angestellten Versuche haben den bestimmten Beweis geliefert, dass selbst neutrale Lösungen von Ferrocyankalium schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man durch dieselben einen Luftstrom leitet, geringe Mengen Blausäure, mit Weinsäure angesäuert aber bereits bei einer 40—50°

1) Wiener Medic. Blätter 1880. No. 44.

2) Otto, Ausmittelung der Gifte. V. Auflage.

nicht übersteigenden Temperatur reichliche Mengen Blausäure abgeben. Die späteren Untersuchungen von van der Burg[1] enthalten fast nur Bestätigungen der Resultate von Otto. An Stelle der von Otto zum Nachweise von Cyankalium neben Ferrocyankalium angegebenen Methoden kann man sich nun nach meinen Erfahrungen zweckmässiger der folgenden schon länger bekannten, aber anscheinend wenig beachteten Methoden bedienen, von denen die erste, von Jaquemin[2] angegebene, sich darauf stützt, dass eine alkalische Lösung von Cyankalium beim Erwärmen durch Kohlensäure unter Abgabe von Cyanwasserstoff zerlegt, eine gleiche Lösung von Ferrocyankalium aber davon nicht angegriffen wird, und die zweite, von Barfoed[3] bearbeitete, darauf beruht, dass Aether einer wässerigen Lösung Cyanwasserstoff, aber nicht Ferrocyanwasserstoff, entzieht.

I. Methode zum Nachweise von Blausäure oder Cyankalium neben nicht giftigen Doppelcyaniden von Jaquemin.

Nach dieser Methode mischt man die zu untersuchende Masse mit einer concentrirten Lösung von zweifach kohlensaurem Natrium und destillirt sie über freiem Feuer oder aus dem Oelbade aus einer Retorte, deren Halse man um ein Ueberspritzen zu vermeiden, zweckmässig eine etwas aufrecht gehende Richtung gegeben, und den man durch ein Knierohr mit dem abwärts gerichteten Kühlapparate verbindet. Das Destillat untersucht man auf gewöhnliche Weise auf Blausäure. Treten die bekannten Reactionen auf Blausäure ein, so ist bewiesen, dass diese im freien Zustande oder in Form von Cyankalium oder ähnlichen giftigen Cyaniden in den Untersuchungsobjecten enthalten war. Diese Methode ist, wie die folgenden, in Gemeinschaft mit Herrn Apotheker Schönfeld angestellten Versuche beweisen, eine ausserordentlich scharfe, alle übrigen Methoden an Genauigkeit und Einfachheit übertreffende.

a) Zweimal je 0,5 g. Ferrocyankalium wurden mit 100 g. eines dünnen aus Weissbrod und Milch hergestellten Breies und einer

---

1) Maandbad voor Naturwetenschappen. X. No. 7, p. 104.

2) Ann. Chim. Phys. (5). 4, 135.

3) Lehrbuch der organischen qualitativen Analyse von Prof. Dr. Ch. Th. Barfoed. Kopenhagen. (Andr. Fred. Höst & Sohn).

mässigen Menge zweifach kohlensauren Natriums in einer tubulirten Retorte, die in oben angegebener Weise mit einem Kühlapparate verbunden war, gemischt. Durch den Tubulus der Retorte führte ein Tropftrichter, welcher eine concentrirte Lösung von zweifach kohlensaurem Natrium enthielt. Von dieser wurde während der Destillation tropfenweise zugefügt. Das Destillat wurde in einer zweifach tubulirten Vorlage aufgefangen. In die eine Tubulatur ragte die Kühlröhre des Liebig'schen Kühlapparates, in der zweiten war eine weite Glasröhre befestigt, in welcher sich ein mit frisch bereiteter 3procentiger Guajactinctur und einer verdünnten Kupfervitriollösung (1 : 2000) befeuchteter Papierstreifen befand. Dieser wurde allerdings während der Destillation gebläut, in dem Destillate aber war weder durch die Berlinerblaureaction noch durch die empfindlichere Rhodanreaction Blausäure nachzuweisen.

b) Bei einer zweiten Versuchsreihe wurden nach demselben Verfahren mit gleichem negativen Erfolge 100 und 150 g. Bier, in welchem zuvor 0,3 resp. 0,5 g. Ferrocyankalium aufgelöst waren, auf Blausäure geprüft, während bei gleicher Behandlung eines mit 0,02 g. Cyankalium versetzten Bieres schon nach wenigen Minuten ein an Blausäure reiches Destillat resultirte.

c) Um den Zusatz von verhältnissmässig grossen Mengen von zweifach kohlensaurem Natrium zu vermeiden, wurde, nach dem Vorschlage von Jaquemin in einem neuen Versuche eine Auflösung von 0,5 g. Ferrocyankalium in 150 g. Bier mit Aetznatron deutlich alkalisch gemacht, und die Destillation unter Durchleiten eines ruhigen Stromes von durch Waschen mit Wasser gereinigter Kohlensäure vorgenommen. Im Destillate konnte auch hier mit Hülfe der bekannten Reactionen Blausäure nicht nachgewiesen werden. Destillirt man aber eine neutrale Ferrocyankaliumlösung in einem Strome sorgfältig gewaschener (von Salzsäure freier) Kohlensäure, dann ist schon nach einer viertelstündigen Destillation, wovon ich mich wiederholt überzeugt habe, Blausäure im Destillat deutlich nachweisbar.

Auch Ferrocyanzink und Ferrocyankupfer geben, in Wasser suspendirt und mit Weinsäure versetzt, ein Blausäure enthaltendes Destillat, jedoch werden diese Salze weder in neutraler noch in alkalischer Flüssigkeit bei der Destillation durch Kohlensäure zerlegt.

Die Methode ist nicht allein zum Nachweise von Blausäure oder giftigen Cyaniden neben Verbindungen vom Typus des gelben Blutlaugensalzes, sondern auch neben solchen vom Typus des rothen Blutlaugensalzes brauchbar. Barfoed (l. c.) behauptet zwar, dass bei der Destillation von Ferridcyankalium mit einer Lösung von zweifach kohlensaurem Natrium nach einer halbstündigen Destillation im Destillate sich zuweilen eine Spur Blausäure nachweisen lasse; ich kann dies jedoch nicht bestätigen.

Endlich wurden Versuche angestellt, um festzustellen, ob die Blausäure durch Destillation der alkalischen Flüssigkeit im Kohlensäurestrome auch quantitativ sich bestimmen lasse und eventuell, wie lange zu dem Zwecke die Destillation fortgesetzt werden müsse. Sie ergaben, dass bei Anwendung von 0,25 Cyankalium und resp. 50, 75 und 100 g. Bohnen und Kartoffeln die gesammte Blausäure innerhalb 15 Minuten resp. 30 und 40 Minuten überdestillirt war. Bei Zusatz kleinerer Mengen Cyankalium, von wenigen Centigrammen, gelingt die Isolirung der Blausäure noch weit schneller.

Darnach empfiehlt es sich, zur Prüfung auf Blausäure und giftige Cyanverbindungen bei gleichzeitiger Gegenwart von nicht giftigen Doppelcyaniden vom Typus des Ferrocyankalium oder des Ferridcyankalium die zu untersuchenden Massen mit Aetznatron oder kohlensaurem Natrium alkalisch zu machen, und die Destillation in der oben beschriebenen Weise in einem Strome von Kohlensäure vorzunehmen. Die Anwesenheit von Blausäure im Destillate beweist in diesem Falle das Vorhandensein von freier Blausäure oder giftigen Metallcyaniden in den Untersuchungsobjecten. Nur wenn Quecksilbercyanid zugegen ist, ist diese Methode für den Nachweis der Blausäure nicht brauchbar, da Quecksilbercyanid durch Kohlensäure selbst in neutraler Lösung nicht zerlegt wird.

II. Methode zum Nachweis von Blausäure und giftigen Cyaniden neben Ferrocyankalium von Barfoed.

Die zweite von Barfoed (l. c.) empfohlene Methode beruht darauf, dass Aether einer wässerigen Lösung Blausäure, nicht aber Ferrocyanwasserstoffsäure entzieht.

Die zu untersuchenden eventuell mit Wasser verdünnten Massen werden mit Schwefelsäure oder Weinsäure schwach angesäuert und mit dem gleichen Volumen Aether durchgeschüttelt. Nachdem die wässerige und ätherische Flüssigkeit sich getrennt haben, hebt man

den Aether mit einer Pipette ab und wiederholt eventuell die Behandlung mit einer neuen Menge Aether. Die vereinigten Aetherauszüge, welche sowohl die freie Blausäure der Objecte, als auch die aus den giftigen Cyaniden (Cyankalium) durch die Weinsäure in Freiheit gesetzte, nicht aber die etwa dadurch elimirte Ferrocyanwasserstoffsäure enthalten, werden mit Aetznatron haltendem Wasser geschüttelt, worauf man den Aether mit einer Pipette abhebt und den wässerigen, eventuell Cyannatrium und freies Natron enthaltenden Rückstand auf gewöhnliche Weise auf Cyanwasserstoff untersucht. Zur Prüfung der Methode wurden die folgenden Versuche angestellt.

Je 150 g. gekochte Bohnen mit 1) 0,03 Kaliumcyanid, 2) 0,03 Kaliumcyanid und 0,3 Ferrocyankalium und 3) 0,3 Ferrocyankalium versetzt, wurden, nach dem Verdünnen mit Wasser und Ansäuern mit Weinsäure, mit Aether ausgeschüttelt und wie oben angegeben behandelt. In dem ersten und zweiten Versuche wurde Blausäure mit aller Sicherheit nachgewiesen, in dem dritten keine Spur derselben.

Dieselben Resultate wurden bei Untersuchung des die gleichen Mengen Cyankalium resp. Ferrocyankalium und Ferridcyankalium enthaltenden Bieres nach der in Rede stehenden Methode erhalten.

Begreiflicherweise werden auch die aus saurer Lösung in Aether übergehenden Körper, wie Colchicin, Digitalin, Pikrotoxin, auf welche bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen nicht selten Rücksicht zu nehmen ist, neben Blausäure, in die ätherische Lösung gehen und auch in derselben, mindestens wohl grössesten Theils, nach dem Schütteln mit natronhaltigem Wasser verbleiben. Die ätherische Lösung ist deshalb eventuell auf bekannte Weise auch auf die genannten Stoffe noch zu prüfen.

An Stelle der für den Nachweis des Quecksilbercyanids neben Ferrocyankalium nicht tauglichen Jaquemin'schen Methode eignet sich nun sehr wohl das oben besprochene Barfoed'sche Verfahren, welches darauf beruht, das einer mit Mineral- oder organischen Säuren angesäuerten Lösung von Quecksilbercyanid und Ferrocyankalium Aether nämlich Blausäure und Quecksilbercyanid,[1] nicht aber Ferrocyanwasserstoffsäure und Ferrocyankalium entzieht. Man säuert die eventuell mit Wasser verdünnte Masse

1) 100 g. Aether lösten im Mittel aus zwei Versuchen 0,206 $Hg(CN)^2$.

mit Weinsäure an, schüttelt mit Aether aus, hebt den Aether mit einer Pipette ab, wiederholt die Ausschüttelung mit Aether und neutralisirt diese ätherische Lösung, welche Cyanquecksilber, die daraus allerdings nur in geringer Menge frei gemachte Blausäure und die welche etwa aus anderen giftigen Cyaniden in Freiheit gesetzt wurde, enthält, mit einer alkoholischen Lösung von Kali, destillirt den Aether-Weingeist ab und unterwirft den in Wasser aufgenommenen Rückstand nach dem Ansäuern mit Weinsäure der Destillation. Im Destillate kann man die Blausäure nachweisen. Auch kann man den ätherischen Auszug mit natronhaltigem Wasser schütteln; in dieses geht die so behandelte freie Blausäure, als Cyankalium, ein. Die ätherische Lösung wird nun destillirt, der Rückstand in schwefelsäurehaltigem Wasser aufgenommen und mit Schwefelwasserstoff behandelt, wodurch das vorhandene Quecksilbercyanid in Schwefelquecksilber und freie Blausäure zerlegt wird.

In einem Versuche wurden 0,1 g. Quecksilbercyanid, mit Brod und Milch vermischt, nach dem Ansäuern mit Weinsäure mit Aether mehrere Male geschüttelt. Die vereinigten Aetherauszüge wurden mit natronhaltigem Wasser geschüttelt und in einem Bruchtheil des letzteren Blausäure mit aller Sicherheit durch die Berlinerblau-Reaction nachgewiesen. Der Verdunstungsrückstand des Aetherauszuges gab nach Entfernung des Quecksilbers durch Schwefelwasserstoff in Wasser aufgenommen weit grössere Mengen Blausäure zu erkennen.

II. Zum Nachweise des Phosphors im Mitscherlich'schen Apparate bei Gegenwart von Bleisalzen.

Von H. Beckurts.

In Otto's Ausmittelung der Gifte, V. Aufl., findet sich auf pag. 16 in einer Anmerkung die Angabe, dass nach Beobachtungen von Schwanert Bleisalze das Leuchten des Phosphors im Apparat von Mitscherlich verhindern sollen. Meine mit Herrn stud. pharm. Tychsen angestellten Versuche bestätigen die Richtigkeit dieser Behauptung nicht.

In 50 g. Brod wurden, nach Zusatz der Phosphormasse von je 2 Zündhölzchen, mit resp. 0,1 g. Bleiacetat, 0,2 Bleinitrat, 0,2 Bleisulfat versetzt und sofort der Destillation unterworfen. Bei sämmtlichen Versuchen zeigte sich deutliches Leuchten in der Kühlröhre

des Mitscherlich'schen Apparates, im Destillate konnte die gebildete phosphorige Säure nachgewiesen werden.

In einer zweiten Versuchsreihe wurden je 40 g. gehacktes Fleisch mit einem Phosphorzündholzköpfchen und resp. 0,1 g. essigsaurem Blei, 0,1 g. Bleinitrat und 0,2 g. Bleisulfat versetzt, die Mischungen nach dreitägiger Mazeration mit Weinsäure angesäuert und destillirt. In allen Versuchen wurde deutliches Leuchten bemerkt und die phosphorige Säure im Destillate nachgewiesen.

In einer letzten Versuchsreihe wurde Fleisch mit der Masse eines Zündholzköpfchens und 0,1—0,2 g. Bleiacetat resp. Bleinitrat und Bleisulfat versetzt, theils mit Weinsäure angesäuert, theils ohne Weinsäure drei bis vier Wochen an einem mässig warmen Orte stehen gelassen und dann destillirt. Auch bei diesen Versuchen wurde trotz der längeren Einwirkung der Bleisalze auf den Phosphor, und obschon das Fleisch völlig zersetzt war, deutliches Leuchten in der Kühlröhre beobachtet und der Nachweis der phosphorigen Säure im Destillate mit aller Sicherheit geführt.

III. Einwirkung von Arsenwasserstoff auf Silbersalzlösungen.

Von Robert Otto.

Vorläufige Mittheilung.

Wenn auf Filtrirpapier, welches mit einem Tropfen einer Silbernitratlösung, die in 2 Thln. 1 Thl. des Salzes („1 = 2") enthält, befeuchtet wurde, schwach arsenwasserstoffhaltiges Wasserstoffgas einwirkt, so wird die mit dem Silbersalze imprägnirte Stelle anfangs gelb, dann von der Peripherie aus braun bis schwarz gefärbt, eine Reaction, von welcher die Ed. alt. der Pharmacopoea Germanica zur Prüfung einer Anzahl von Präparaten auf Arsen bekanntlich Gebrauch machen lässt.

Was das Wesen des Vorganges anbelangt, so wird meistens angenommen, dass Arsenwasserstoff und Silbernitrat sich zunächst unter Bildung von unlöslichem, arsenigsaurem Silber und dann erst von metallischem Silber zersetzen.

Die Erwägung jedoch, dass, nach meinem Dafürhalten, die Gelbfärbung der mit der Silbersalzlösung benetzten Stelle nicht durch einen

starren, darauf fein vertheilten, gelben Körper, sondern durch eine gelbe Lösung bedingt wird, dass ferner das in Wasser unlösliche Silberarsenit in Salpetersäure ausserordentlich leicht und zwar zu einer farblosen Flüssigkeit [1] löslich ist, und dass endlich bei Einwirkung von Arsenwasserstoff auf eine verdünnte Silbernitratlösung, wo doch die Bildung jenes Salzes weit eher möglich wäre, als in einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Silber, die Reaktion sofort gemäss der Gleichung:

$$AsH^3 + 6AgNO^3 + 3H^2O = 6Ag + H^3AsO^3 + 6HNO^3$$

sich vollzieht, machte es mir im höchsten Grade unwahrscheinlich, dass die in Rede stehende Gelbfärbung auf der Bildung von arsenigsaurem Silber beruhen könne, und liess es mir angezeigt erscheinen, durch Versuche den Vorgang aufzuklären.

Für jetzt will ich nur unter Vorbehalt weiterer Eröffnungen mittheilen, dass, nach gemeinschaftlich mit H. Beckurts angestellten Versuchen, bei Einwirkung von Arsenwasserstoff, welcher durch Wasserstoff stark diluirt ist, auf neutrale Silbernitratlösungen, deren Verdünnung nicht über 1 = 7 hinausgeht, zunächst intensiv gelb gefärbte saure Flüssigkeiten resultiren, aus welchen sich bei weiterer Einwirkung des Gases, ohne dass Entfärbung eintritt oder auch nur die Intensität der Färbung der Lösung abnimmt, graues metallisches Silber abscheidet.

Die gelbe Lösung, welche bei langsamster Neutralisation mit Ammoniak in keinem Stadium des Processes einen rein gelben, sondern nur braune resp. schwarze Niederschläge giebt, entfärbt sich:

1) bei ruhigem Stehen in gewöhnlicher Temperatur und ohne Mitwirkung des Lichtes etwa im Verlauf von 2 Stunden unter Abscheidung von Silber und enthält dann ausser Salpetersäure und Silbernitrat arsenige Säure. Sie giebt dementsprechend, vorsichtig mit Ammoniak versetzt, einen gelben Niederschlag.

2) bei Verdünnung mit Wasser sofort unter Abscheidung eines schwarzen Pulvers, welches ausser metallischem Silber das Oxyd oder Oxyde desselben enthält. Beweis dafür, ausser der Farbe, dass das Pulver beim Glühen unter Gewichtsverlust reines metallisches Silber hinterlässt. Die von dem Niederschlage getrennte Lösung giebt bei Neutralisation mit Ammoniak gelbes Silberarsenit.

---

1) Wie auch in Ammoniak.

Ich vermuthe hiernach, dass die gelbe Färbung der Flüssigkeit durch ein sich in Lösung befindendes Oxydulsalz des Silbers bedingt wird.[1]

Braunschweig, im Juni 1883.

Bismuthum subnitricum und Prüfung desselben.

Von E. Reichardt.

Die Vorschrift der Darstellung dieses noch so viel gebräuchlichen Arzneimittels weicht in beiden Ausgaben der Pharmacop. Germanica wenig ab.

In den Vorarbeiten zur 2. Auflage der Pharmacopoe wurde von Biltz und Anderen befürwortet, eine Reinigung des Metalles anzugeben und ist diese auch angenommen worden. Das Metall wird jetzt mit mehr Natronsalpeter unter stetem Umrühren verschmolzen, bis dasselbe höchst fein zertheilt und theilweise oxydirt ist; es kann diese Schmelzung sehr leicht in eisernen flachen Gefässen stattfinden und wird durch die Zertheilung des Metalles eine weit vollständigere Einwirkung des Salpeters ermöglicht, d. h. Beseitigung des Arsens; hierauf wird noch mit Natronlösung gekocht, um die Entfernung des Arsens zu vervollständigen und diejenige des Blei's zu erreichen. Vielfache Proben haben mir ergeben, dass die Beseitigung des Blei sehr gut gelingt und es fast überall nachgewiesen werden konnte.

---

1) Salzer (Ueber die Prüfung des Wismuthsubnitrat auf Arsen und das Verhalten von Silberlösung gegen Filtrirpapier in Pharm. Zeit. 1883. No. 26.) nimmt an, dass bei der in Rede stehenden Reaction die Tinction durch ungelöstes arsenigsaures Silber entstehe, und dass sich ausserdem ein farbloses Salz bilde — wenn anders ich den betreffenden, nicht ganz klaren Passus: „Es liegt der Gedanke nahe, dass sich in diesem Falle (gelbes) arsenigsaures Silberoxyd bildet; da jedoch der gelbe Fleck nach meiner Beobachtung beim Befeuchten mit Wasser sofort fast schwarz wird, scheint sich ausserdem ein (farbloses) Salz zu bilden, „welches“ (? O.) Setterberg s. Z. durch Auflösung von arsensaurem Silberoxyd in Salpetersäure erhielt, und welches nach dessen Beschreibung in Berührung mit Wasser purpurfarbiges arsensaures Silberoxyd (AsO^4Ag^3) abscheiden soll“ — richtig interpretire.

Das bei diesem Verfahren sehr fein zertheilte Wismuthmetall, wie das Oxyd lösen sich ungemein leicht in Salpetersäure auf und soll diese Lösung nochmals auf 80 — 90° erwärmt werden, um auch diese, namentlich von Schneider empfohlene Scheidung der Arsensäure noch in Anwendung zu bringen. Die von mir wiederholt angestellten Versuche ergaben dann stets ein arsenfreies Präparat, selbst nach absichtlichem Zusatz von Arsen bei dem Wismuthmetall.

Wenn auch die Fällung des basischen Salzes in den Mengen von Wasser und Wismuthnitrat gleich bleibt, so ist doch, nach den bekannten Erfahrungen, jetzt vorgeschrieben, die überstehende Flüssigkeit noch warm von dem Niederschlage zu entfernen, und wird dadurch ein gleichmässigeres und weniger krystallinisches, feiner zertheiltes Präparat gewonnen.

Hinsichtlich der Prüfungen wird in den Vorarbeiten zunächst diejenige auf Schwefelsäure mit Recht als weniger genau bezeichnet, da salpetersaure Flüssigkeiten Bleisulfat in Lösung halten oder erst bei einem starken Uebermaass stark verdünnter Schwefelsäure vollständig ausscheiden, während die erste Auflage der Pharm. German. nur sagt, dass verdünnte Schwefelsäure die salpetersaure Lösung des basischen Wismuthnitrates nicht trüben soll; Biltz hebt hervor, dass dadurch Blei leicht übersehen werden kann. Die jetzt vorgeschriebene Prüfung der unmittelbaren Behandlung des Präparates mit der 50fachen Menge verdünnter Schwefelsäure ist so genau, wie möglich; dieselbe verlangt klare Lösung und ist es völlig gleich, ob dabei die sehr leicht eintretende Abscheidung von Wismuthsulfat sich zeigt oder nicht; dieselbe tritt namentlich bei dem, nicht vorgeschriebenen Erwärmen auf, beeinträchtigt aber die durchsichtige, klare Beschaffenheit der Flüssigkeit nicht im mindesten, während die geringste Spur von Blei Trübung bewirkt, wie Gegenversuche leicht erweisen werden.

Hinsichtlich der Prüfung auf Arsen, der unbedingt wichtigsten bei diesen Arzneistoffen, haben wir in den Vorarbeiten der Pharmacopoe abermals Biltz die ausführlichsten kritischen Bemerkungen zu verdanken.

Die Pharmacop. German. ed. I. lässt das Wismuthnitrat mit dem gleichen Gewichte concentrirter Schwefelsäure erwärmen, bis die Salpetersäure vollkommen ausgetrieben ist, und dann den Rückstand nach Verdünnung der vielfach angegriffenen und verurtheilten Prüfung auf Arsen in der Probirröhre unterwerfen. Mit Recht

bemerkt Biltz, dass die Ausführung nicht so einfach sei und dass bei Chlorgehalt der einwirkenden Stoffe arsenige Säure sofort als Chlorarsen entweiche und entgehe; hiergegen könnte allerdings die nochmalige Behandlung mit Alkalien, Glühen mit kohlensaurem Natron, schützen, um sicher Arsensäure zu haben, umgekehrt könnte jede Reduction Arsensäure zu arseniger Säure führen und so wiederum zur Verflüchtigung von Chlorarsen.

Flückiger sagt in seinem Lehrbuche S. 815 bei basischem Wismuthnitrat: „Das Arsen muss deshalb in der filtrirten alkalischen Flüssigkeit auch in der bei der Prüfung des Aetznatrons (S. 459) angegebenen Weise vermittelst Eisen und Zink aufgesucht werden“ und S. 458 u. 459 bei Natriumhydroxyd: „Um auf Arsen zu prüfen, bringt man einige Stückchen blanken Eisendraht und etwas Zinkfeile in die concentrirte Natronlauge. Beim Erwärmen entwickelt sich ausser Wasserstoff auch Arsenwasserstoff, was man zur Anschauung bringt, indem man dem Gase einen mit Silberlösung betupften Papierstreifen darbietet. Durch den Arsenwasserstoff werden bald schwarze Flecke von reducirtem Silber sichtbar gemacht, wenn arsenige Säure oder Arsensäure in der Lauge vorhanden war. Im ersten Falle wird dieselbe auch sofort braunschwarz; ein Theil des Arsens wird in Flocken, ein anderer als spiegelnder Wandbelag ausgeschieden. Die Reinheit des Zinks und Eisens ist vorher durch einen Gegenversuch festzustellen.“

Die Commission des deutschen Apothekervereins zur Vorberathung der 2. Auflage der Pharmacop. German. äussert sich über die Prüfung des Bismuthsubnitrates auf Arsen: „Die Prüfung auf Arsen geschehe in der Weise, dass das Bismuth. subnitric. anhaltend mit chlorfreier Kalilauge gekocht wird. In die filtrirte alkalische Flüssigkeit bringt man einige Stückchen Eisendraht und etwas Zinkfeile, beim Erwärmen entwickelt sich, wenn das Präparat arsenhaltig war, Arsenwasserstoff, der durch Silbersalpeter nachgewiesen werden kann, da die Kalilauge durch Kochen sowohl arsenige Säure, als Arsensäure aus demselben aufnimmt.“

Diese Prüfung auf Arsengehalt in alkalischer Flüssigkeit ist demnach mehrfach und von erfahrener Seite empfohlen worden und ergab auch mir die besten Beweise bei den oft wiederholten Prüfungen, so dass die Pharmacopoe-Commission dieselbe aufnahm. Bald nach dem Bekanntwerden erhob sich eine allseitige Verurtheilung seitens der Fabrikanten, von Hager und Anderen; Schlickum

giebt sogar an, grössere Menge von Liq. Kali arsenicosi zugefügt zu haben, ohne jede Arsenreaction zu erhalten.

Es handelt sich bei dieser Frage wesentlich um die Entwickelung von Arsenwasserstoff aus alkalischer Lösung und Reaction desselben auf Silbernitrat, sowie gegebenen Falles bei der Prüfung von Wismuthsubnitrat.

So viel Arbeiten über die Probe nach Marsh bei Anwendung von saurer Lösung und Zinkstücken veröffentlicht wurden, so wenig bietet die Durchsicht Arbeiten über die Entwickelung aus alkalischer Flüssigkeit. In Gmelin's Handbuche befindet sich bei Bereitung von Arsenwasserstoff angegeben, dass es sich auch bei Behandlung von Arsenkalium oder -Natrium mit Wasser erzeuge, an anderem Orte wird die Reinheit dieses Gases hervorgehoben und O. Johnson (Chem. News **38.** 301; Liebig's Jahresbericht 1878. 1051) entwickelt aus arseniger Säure wie Arsensäure durch Aluminium und Kaliumhydroxyd Arsenwasserstoff, wozu derselbe die naheliegende Formel feststellt.

Ueber das Verhalten von Arsenwasserstoff zu Silbernitrat ist die neueste und ausführlichste Arbeit von mir in dieser Zeitschrift (1880. Bd. **214.** S. 1 u. f.) veröffentlicht worden, welche auch die geschichtlich bekannten Thatsachen vorführt und namentlich den Nachweis liefert, dass die vollständige und sofortige Umsetzung des Silbersalzes nur in stark salpetersaurer Lösung erfolge.

S. 4 dieser Arbeit gebe ich ein Urtheil von Berzelius wieder: „Lassaigne's Methode, das Gas durch eine Lösung von Silberoxydammoniak zu leiten, ist verwendbar. Aber man darf nicht Alles, was darin gefällt wird, als arsenhaltig ansehen, denn das blosse Wasserstoffgas bewirkt bei Zutritt von Sonnenlicht eine Reduction des Silbers.

In der Pharmacopoe-Commission war bei den ersten Sitzungen die von mir als genaueste empfohlene Probe des Einleitens arsenwasserstoffhaltigen Wasserstoffgases in stark saure Silberlösung schon angenommen worden, wurde aber später wieder geändert, namentlich der, wie man annahm, leichteren Ausführbarkeit halber, da man bei der Probe im einfachen Probirglase das Einleiten in andere Gläser umgeht und weil die concentrirte Silbernitratlösung, 1 : 2, überraschend schnell und besonders gefärbt die Arsenreaction wiedergiebt.

Diese concentrirte, neutrale Silberlösung wurde ebenfalls mehrseitig angegriffen und verworfen, so namentlich auch von Hager als zu empfindlich und schon von der umgebenden Luft angreifbar, wie in chemischen Laboratorien leicht denkbar; endlich wurde hervorgehoben, dass die Salpetersäure des Wismuthnitrates zu H^3N reducirt werde und dieses auf die Silberlösung reagire.

Die Pharmacop. Germ. edit. I. lässt Silbernitrat in 20 Thln. Wasser lösen, so dass für die folgenden Versuche Lösungen 1 : 2 — 1 : 20 und starksaure Silberlösung in Betracht gezogen wurden.

Dass Wasserstoffgas neutrale Silbernitratlösungen reduciren kann, ist bekannt; Gmelin-Kraut (6. Aufl. Bd. 1. 2. S. 41) sagt: „Wasserstoffgas reducirt aus Lösungen von schwefelsaurem, salpetersaurem, essigsaurem Silberoxyd nach längerer Zeit ein wenig Silber.“ Auch bei meinen Versuchen über Nachweis kleinster Mengen Arsen beobachtete ich diese Reduction, die aber bei saurer Lösung vermieden ist.

Verhalten des Wasserstoffgases gegen mit Silberlösung getränktes Papier.

Die Befeuchtung des Papieres mit Silberlösung, wie dieselbe bei diesen Proben stattfindet, bietet jedenfalls eine grössere Fläche und weit verstärkte Einwirkung der Gase darauf gegenüber dem Einleiten in die Lösungen selbst.

Es wurden zunächst die üblichen Reagirgläschen gewählt und 3 Streifen Papier darüber gedeckt a) Silberlösung 1 : 2 b) Silberlösung 1 : 20 c) Silberlösung 1 : 2 mit gleichem Volum officineller Salpetersäure angesäuert.

Zink mit Natronlauge allein entwickelt fast gar nicht Wasserstoffgas, sofort bei Berührung mit Eisen. Man wählt in der Regel entweder geraspeltes Zink und Eisendraht, oder geraspeltes Eisen und Zinkstückchen; es ist nothwendig, dass die Metalle sich mehrseitig berühren. Bei meinen Proben nahm ich ein oder 2 Stückchen sogen. granulirtes Zink und Eisenfeile nebst der jetzt officinellen Natronlauge von 15 % Gehalt. Die Entwickelung des Wasserstoffgases beginnt sofort, wird durch Erwärmen verstärkt und wurde so nach Vorschrift angewendet.

Sofort oder nach 1 Minute trat die Färbung des getränkten Papieres mit Lösung 1 : 2 ein, nach längerer Zeit bei 1 : 20 und

selbst nach mehrstündiger Einwirkung bei der sauren Lösung gar nicht.

Die Entwickelung von Arsenwasserstoff aus alkalischer Lösung hat entschieden sehr viel Vorzüge; der gewöhnlich als Begleiter bei Zink mit auftretende Schwefelwasserstoff entwickelt sich unter diesen Verhältnissen gar nicht, nach einigen Angaben soll auch kein Antimonwasserstoff gebildet werden, jedoch fehlen darüber noch genaue Untersuchungen. Der Entwicklung etwa nachtheilige, freie Säuren werden gebunden und so empfiehlt sich diese Methode in mehr wie einer Hinsicht.

Wie anderwärts schon mehrfach hervorgehoben, bringt das Ueberdecken des Reagirglases mit Silberpapier die Aussenfläche mit der Luft in Berührung und können auch hier Gase einwirken; da nun bei den neutralen Silberlösungen, so auf Papier ausgebreitet, schon Wasserstoffgas einwirkt, wurde alsbald das Ueberdecken mit Papier durch locker eingefügte Korke ersetzt, in deren Mitte ein etwa 3 bis 4 Ctm. langer und $^1/_2$ — $^7/_{10}$ Ctm. breiter Papierstreifen eingedrückt war, dessen unterer Theil mit den betreffenden Lösungen getränkt wurde. Die weiteren Versuche sind sämmtlich mit dieser empfehlenswerthen Vorsicht ausgeführt worden, da dadurch der Einfluss der Gase von aussen beseitigt wird; ferner benutze ich sehr gern die im Handel zu beziehenden Kochcylinderchen mit Fuss, d. h. die gewöhnlichen Reagirröhrchen mit Fuss. Man kann dann die Reaction erwärmen und ohne Gestelle hinstellen.

Die mit diesen Vorsichtsmaassregeln nunmehr oft wiederholten Versuche ergaben wiederum: der mit der Lösung 1 : 2 befeuchtete Papierstreifen färbte sich binnen höchstens 2 Minuten, 1 : 20 nach 5 — 10 Minuten, die saure Lösung selbst nach 24stündiger Einwirkung nicht.

Es hätte möglich sein können, dass Wasserstoffgas, aus alkalischen Flüssigkeiten entwickelt, stärker reducirend wirke, activer sei als aus saurer Lösung; deshalb wurde folgendes einfache Experiment unternommen: Eine längere Röhre enthielt hinter einander gelegte Papierstreifen, mit Silberlösung 1 : 2, 1 : 20 und saurer Lösung befeuchtet. Das aus Zink und verdünnter Schwefelsäure entwickelte Wasserstoffgas wurde dann durch eine stark salpetersaure Silberlösung geleitet, welche demnach sowohl Schwefel-, wie Arsen- oder Antimonwasserstoffgas zurückhalten musste. Nach 2 Minuten trat bräunliche Färbung bei 1 : 2 ein, nach 18 Minuten bei 1 : 20, nach

stundenlangem Durchleiten noch nicht bei dem mit der sauren Lösung befeuchteten Papiere. Hierbei traten allmählich Farben von gelb bis braun bis fast schwarz auf, natürlich am stärksten bei der concentrirten Silberlösung und wenn auch der Arsenfleck etwas anders gefärbt zuerst auftreten sollte, so ist doch diese Reaction desselben sehr bald von der allgemein fortschreitenden Reduction überdeckt.

Neutrale Silbernitratlösungen sind daher überhaupt bei dieser Arsenreaction zu vermeiden und bestätigt dies das Ergebniss meiner früheren ausführlichen Untersuchungen, dass nur stark salpetersaure Lösungen das Arsenwasserstoff sofort und vollständig zersetzen, durch Wasserstoffgas aber gar nicht angegriffen werden.

Verhalten salpetersaurer Salze bei der Entwickelung von Wasserstoff aus alkalischer Lösung.

Sehr bald nach Bekanntwerden der in der Pharmacopoe aufgenommenen Arsenreaction bei dem Wismuthpräparate wurde von vielen Seiten betont, die Reaction auf das Silberpapier werde namentlich durch die nothwendig eintretende Entwickelung von Ammoniak aus dem Nitrat hervorgerufen. Bei Bestimmung der Salpetersäure durch Wasserstoffentwickelung aus alkalischer Lösung erfolgt jedoch die Umsetzung erst sehr allmählich, immerhin hat der Einwand vollständige Berechtigung.

Es wurden deshalb die Versuche genau so wiederholt, wie oben angegeben, jedoch unter Zusatz von je 2 — 4 Tropfen einer gesättigten Salpeterlösung und ausserdem ohne diesen Zusatz daneben gestellt. Der Verlauf war aber kein anderer, erst nach stundenlanger Einwirkung konnte bei dem Papier mit saurer Lösung eine an den Seiten sichtbare Wirkung bemerkt werden, jedenfalls nach Neutralisation der Säure erst eingetreten. Ich erhitzte ferner die salpeterhaltige alkalische Mischung stark, um eine sehr lebhafte Wasserstoffentwickelung und dadurch Ammoniakbildung hervorzurufen, das mit säurehaltiger Lösung getränkte Papier erzeugte starke Nebel, befeuchtetes Curcumapapier reagirte alsbald auf Ammoniak, aber erst nach halbstündiger Einwirkung konnte an den Rändern des Papierstreifens eine reducirende sehr schwache Wirkung bemerkt werden, nach 1 Stunde wenig stärker, aber nicht zu verwechseln mit der wirklichen Arsenreaction.

Die mit neutraler Lösung befeuchteten Streifen wurden in kürzester Zeit dunkel gefärbt, wie bei den früheren Versuchen ohne Salpeter. Unmittelbare Ammoniakentwickelung durch Zusatz von Ammoniaksalz bewirkt dagegen sofortige Bräunung der Papiere mit neutraler Lösung. Endlich nahm ich 0,1 und 0,5 g. basisches Wismuthnitrat, kochte mit Natron und stellte sodann die Arsenreaction an bei Anwendung der sauren Silberlösung; erst nach $^3/_4$ Stunden trat eine gleichmässige, dunkle Färbung des Streifens ein, welche eher auf Spuren von Arsen beruhen dürfte, da die neutralisirende Wirkung ammoniakalischer Dämpfe in der Regel zuerst an den Seiten der Papierstreifen merkbar hervortritt. Das basische Wismuthnitrat enthält etwa 14 Proc. Salpetersäure und so ist diese geringe Menge bei der Arsenreaction und Anwendung starksalpetersaurer Silberlösung gänzlich unbedenklich, auch bei der Dauer der Reaction von 1 Stunde; neutrale Silberlösungen sind aber schon an und für sich bei getränkten Papieren zu verwerfen.

Bemerken möchte ich anbei, dass bei der Entwickelung von Wasserstoffgas mittelst Zink und Säure unter Zusatz von Jodlösung das aufgedeckte oder sonst angebrachte feuchte Papier zuerst manchmal die Jodstärkereaction giebt, so lange noch etwas freies Jod vorhanden ist. Die bläuliche Färbung tritt bald deutlich hervor und verschwindet nach einiger Zeit wieder.

Verhalten der alkalischen Wasserstoffentwickelung zu Arsensäure und arseniger Säure.

1) Zu einer Wasserstoffentwickelung, genau nach den Angaben der Pharmacopoe bei Wismuth angestellt, wurde 1 Tropfen Fowler'sche Lösung gegeben; die Silberreaction bei dem mit saurer Lösung befeuchteten Papierstreifen trat nach wenigen Augenblicken angedeutet hervor, nach 2 Minuten deutlich sichtbar, nach 15 Minuten ganz schwarz, gleichzeitig schied sich in der alkalischen Flüssigkeit noch merkbar Arsen aus in braunschwarzen Flocken, die ganze Flüssigkeit trübend. 1 Tropfen Fowler'sche Lösung dürfte etwa = $^1/_{25}$ g. sein = 0,040 g.; dieselbe enthielt 1 Proc. As^2O^3, also ein Tropfen derselben 0,0004 g. As^2O^3.

1 Tropfen Liq. Kalii arsenicosi wurde mit 10 C. C. Wasser verdünnt und hiervon 2 Tropfen in eine vorher völlig rein befundene,

gleiche alkalische Wasserstoffentwickelung gegeben; die Arsenreaction trat bei saurer Silberlösung (Papierstreifen) nach 5 Minuten merkbar hervor, nach 1 Stunde hatte sich der ganze Streifen hellbraun gefärbt.

10 g. Wasser = 250 Tropfen ergeben, da 2 Tropfen der Mischung genommen wurden, annähernd die 125fache Verdünnung. Die deutlichst sichtbare Reaction rührte demnach von 0,0000032 g. As^2O^3 her!

2) Unter gleichen Verhältnissen wurde sodann die Einwirkung auf As^2O^5 geprüft und hier ergab es sich, dass dieselbe in alkalischer Flüssigkeit nicht zu H^3As reducirt wird, ein bis jetzt nicht bekanntes Verhalten.

Es wurden reine arsensaure Salze, frei von arseniger Säure, hierzu verwendet, arsensaures Natron, -Ammoniak, Magnesiumpyroarseniat u. s. w. Bei völliger Abwesenheit von As^2O^3 trat überhaupt keine Arsenwasserstoffentwicklung auf, die geringste Spur As^2O^3 ergab dagegen sofort dieselbe in bekannter, scharfer Weise.

Da Eisen, wie Zink, überhaupt Wasserstoff in statu nascenti sehr bald As^2O^5 zu As^2O^3 reduciren, wurde die Einwirkung derselben bei der alkalischen Flüssigkeit durch längeres Erwärmen, Kochen und Schütteln verstärkt und hierbei gelang es bald, die Arsenreaction zu erhalten, jedoch gegenüber den zu den Versuchen verwendeten Mengen viel zu schwach, so dass dies jedenfalls nicht zur Beweisführung dienen kann. Nach sehr langer Einwirkung der Wasserstoffentwickelung, jedoch sehr verschieden je nach dem Grade der Einwirkung, trat nach 12—24 Stunden meist Arsenreaction ein, jedenfalls durch die ebenso verlaufende Reduction von As^2O^5 zu As^2O^3 bedingt.

Dieses verschiedene Verhalten der alkalischen Wasserstoffgasentwickelung zu As^2O^5 oder As^2O^3 dürfte auch die bisherigen Beobachtungen erklären.

Es sei bemerkt, dass stets gleichzeitig Versuche mit salpeterhaltiger Mischung und mit den neutralen Silberlösungen angestellt wurden. Die Gegenwart von N^2O^5 störte niemals und das Verhalten der neutralen Silberlösungen verlief, wie schon angegeben; die durch die Einwirkung des Arsenwasserstoffs meist hervortretende dunklere Färbung bis schwarz, oder anfangs gelb kann unmöglich als Beweis gelten, wo Wasserstoff allein höchst ähnliche Erscheinungen bewirkt.

Verhalten von Wismuthnitrat zu arseniger und Arsensäure.

Ueber die Verhältnisse des Wismuthoxydes zu Arsensäure oder arseniger Säure ist noch sehr wenig bekannt. H. Salkowski giebt[1] bei der Darstellung arsensaurer Salze an, dass das arsensaure Wismuthsalz $(BiAsO^4)^2 + H^2O$ sei, unlöslich in Salpetersäure und daher wohl geeignet zur Bestimmung der Arsensäure. R. Schneider[2] findet, dass der Arsengehalt des Wismuthes bei Einwirkung der Salpetersäure in gelinder Wärme in As^2O^3 überführt werde, bei Eintauchen des Metalles in erhitzte Salpetersäure (70—90°) aber As^2O^5 entstehe und sich alsbald unlöslich mit Wismuthoxyd abscheide. Das Wismutharseniat sei in Wismuthnitrat mit möglichst wenig freier Salpetersäure völlig unlöslich. Hierauf gründet sich die Ausscheidung des Arsens bei der Bereitung des Wismuthnitrates, wie sie auch von der Pharmacopoea Germ. edit. II aufgenommen wurde neben der Umschmelzung mit Natriumnitrat.

Ueber das Verhalten der arsenigen Säure zu Wismuthoxyd fehlen überhaupt Angaben; Rose sagt in seiner qualitativen Analyse bei den Reactionen der arsenigen Säure, dass Auflösungen von essigsaurem oder salpetersaurem Bleioxyd keine Niederschläge in der wässrigen Auflösung der arsenigen Säure hervorrufen, das Verhalten gegen Wismuthsalze fehlt. Meine zahlreichen Darstellungen des basischen Wismuthnitrates unter absichtlichem Zusatz von arseniger Säure ergaben früher, dass die grösste Menge der letzteren in Lösung bleibe, jedoch wurde das gefällte basische Wismuthnitrat mehrfach auch arsenhaltig gefunden. Ob dann erst As^2O^5 gebildet wurde, ist fraglich, aber wahrscheinlich.

Je 10 g. Wismuthnitratkrystalle wurden nach Angabe der Pharmacopoe mit Wasser zerlegt und hierbei dem einen Versuche 10 g. Liq. Kalii arsenicosi zugefügt = 0,100 As^2O^3 und ebensoviel As^2O^5 in der Form des Ammoniaksalzes zum zweiten Versuche.

Das basische Salz der Fällung mit Liq. Kalii arsenicosi enthält nicht die Spur Arsen, dasjenige, mit As^2O^5 gefällt, die sämmtliche Menge der letzteren.

Hierauf wurden je 20 g. Wismuthnitratkrystalle in Salpetersäure und Essigsäure gelöst, verdünnt und ein Versuch mit arsensaurem

1) Journ. für pract. Chemie **109.** 129.

2) Dasselbe Journ. (2) **20.** 418; Arch. d. Pharm. 1880. Bd. **216.** 121.

Ammoniak gefällt, wodurch sämmtliches Wismuth sich als Arseniat ausschied. Bei dem zweiten Versuche wurde eine sehr concentrirte Lösung von As^2O^3 in Natronlauge zur Fällung verwendet. Es entstand eine starke Trübung, dann Fällung, aber gänzlich unvollständig. Die Flüssigkeit blieb trübe, filtrirte ebenso ab, und der Niederschlag zeigte keinerlei krystallinische Beschaffenheit. Beide Fällungen wurden nun an der Luft getrocknet und so zu den Proben verwendet.

Der durch As^2O^3 bewirkte Niederschlag enthielt gegen 15 Proc. As^2O^3, führte aber zu keiner festen Formel und ist es sehr gut denkbar, dass As^2O^3 in verdünnter Flüssigkeit bei Wismuthsalzen ebensowenig, wie bei einigen Bleisalzen gefällt wird.

Das auf gleiche Weise dargestellte Wismutharseniat ergab nach erschiedenen Versuchen einen Gehalt von

33,2 u. 33,4 Proc. As^2O^5;

die Formel $BiAsO^4$ verlangt 33 . 14 Proc., so dass dieses Wismutharseniat wasserfrei ist.

I. 0,2915 g. Substanz gaben 0,1305 g. $Mg^2As^2O^7$ = 0,09682 g. As^2O^5 = 33,2 Proc.

II. 0,4080 g. Substanz gaben 0,1840 g. $Mg^2As^2O^7$ = 0,1365 g. As^2O^5 = 33,4 Proc.

Das Wismutharseniat wurde hierbei durch Digestion mit Natronlauge bei 50—60° C. (auf dem Wasserbade) binnen $^1/_2$—1 Stunde vollständig zerlegt; kocht man von Anfang an, so scheint sich zuerst eine etwas schwerer zersetzbare Form zu erzeugen, ähnlich dem Verhalten der salpetersauren Lösung, jedoch wird sämmtliche As^2O^5 an Natron abgegeben, wie sowohl die Ergebnisse der Analyse quantitativ beweisen, wie auch die nachträglichen Prüfungen des Wismuthoxydes auf Arsengehalt ergaben. Das letztere wurde auf Kohle ohne jede Spur von Knoblauchgeruch reducirt.

Ebenso vollständig werden Verbindungen und Gemische mit arseniger Säure und Wismuthoxyd durch Behandeln mit Natron- oder Kalilauge zerlegt.

Die Prüfung auf As^2O^3 in der alkalischen Flüssigkeit kann durch Ansäuren und Zusatz von H^2S geschehen; diejenige auf As^2O^5 jedenfalls besser durch gleichfallsiges Ansäuern, dann Zusatz von H^3N bis zum Vorwalten, wobei stets etwas flockige Fällung von Spuren von Wismutharseniat, beziehentlich auch Bleisalz stattfindet, Filtriren und dann Zusatz von Magnesiamischung. Die Abscheidung der arsensauren Ammoniaktalkerde ist schon in wenigen

Minuten sichtbar; die Einwirkung von H^2S in der angesäuerten Lösung kommt oft erst nach Stunden zum Vorschein und weit weniger scharf, da gleichzeitig Schwefel die Flüssigkeit trübt.

Die in der Pharmacopoe vorgeschriebene Erwärmung der Probe zur Prüfung auf Ammoniak genügte mir stets, das Wismuthsubnitrat zu zerlegen und das gelbe Wismuthoxyd abzuscheiden. As^2O^3 wie As^2O^5 gehen dabei in die alkalische Lösung über und sind nach obigen Proben zu beweisen.

Bei der Prüfung der beiden dargestellten Wismutharsenverbindungen nach der Pharmacopoe ergab die kleinste Menge, selbst 0,001 g. der Fällung mit As^2O^3 die Arsenprobe deutlichst; das Wismutharseniat wurde zerlegt, aber bei der weiteren Prüfung kein H^3As entwickelt; tritt hier und da die Reaction dennoch auf, so ist jedenfalls eine Spur As^2O^3 vorhanden oder erzeugt worden.

Die Prüfungsweise der Pharmacopoea German. edit. II. auf Arsen bei Bismuth. subnitricum ist demnach völlig richtig und äusserst genau bei Gegenwart von As^2O^3, nicht aber bei der fast stets vorhandenen As^2O^5, ein Verhalten, was erst jetzt erkannt wurde!

Es wurden hierauf die von Schlickum angegebenen Versuche (Pharmaceut. Zeitung 1883. S. 418.) des Abdampfens von Liq. Kalii arsenicosi und Bismuth. subnitric. bis zur Trockne wiederholt und vollständig bestätigt. Die Erklärung liegt aber jetzt sehr einfach. As^2O^3 ist durch diese Eintrocknung mit dem leicht zersetzbaren Wismuthnitrat in As^2O^5 überführt worden. Bei der Prüfung des Rückstandes nach der Pharmacopoe auf Arsen, wurde letzteres nicht angezeigt, befand sich aber vollständig als As^2O^5 in der Natronlauge.

Versuche durch stärker reducirende Metalle, wie z. B. Natrium, die alkalische Lösung zur Zersetzung der As^2O^5 geeignet zu machen, ergaben keine empfehlenswerthere Resultate, namentlich nicht gegenüber den in dem Versuche gebotenen Mengen von As.

Somit wurde zu den längst bekannten Versuchen in saurer Lösung, Entwickelung von H mittelst verdünnter Schwefel- oder Salzsäure, übergegangen und namentlich untersucht, ob N^2O^5 oder H^3N hier in der That die Arsenwasserstoffreaction hindern; H^3N würde gebunden bleiben und somit schon an und für sich wegfallen.

Die Versuche wurden genau so, wie bei der alkalischen Flüssigkeit im stehenden Probirröhrchen, natürlich ohne Erwärmen, vorgenommen und der Kork mit dem mit saurer Silberlösung befeuch-

teten Papierstreifen eingehängt. Man könnte aber auch unbedenklich den Papierstreifen aufdecken, wenn kein H^2S aussen vorhanden ist; H wirkt nicht ein und so ist diese Mischung gerade hierin empfehlenswerth weniger empfindlich, dagegen gleich empfindlich gegen H^3As.

Zunächst wurde lebhaften H-Entwickelungen, durch Schwefel- oder Salzsäure mit Zink, grössere und kleinere Mengen von Salpeter zugefügt, ohne jede Beeinträchtigung der Entwickelung, sobald Salz- oder Schwefelsäure genügend vorwalteten; die kleinste Menge von As^2O^3 oder As^2O^5 reagirte sofort auf das Silberpapier, während Versuche ohne diesen Zusatz ohne Wirkung blieben. Die Entwickelung von Säuredämpfen hinderte die Reaction nicht im mindesten.

Sobald das von Wismutharseniat durch Erwärmen mit Natronlauge erhaltene Filtrat auch nur in Tropfen zugefügt wurde, trat stets die Reaction auf das Silberpapier ein, völlig gleich, ob noch etwas KNO^3 zugefügt war oder nicht. Die hierauf weiter fortgesetzten Prüfungen von Wismuthsubnitrat ergaben entweder Abwesenheit des Arsens überhaupt oder alsbald Reaction, sobald die kleinste Menge von As^2O^5 oder As^2O^3 zugefügt wurde.

Hierbei zeigt sich zuerst die besonders eigenthümliche gelbe Färbung des Silberpapiers, welche bald dunkler wird bis schwarz.

Giebt man Wismuthnitrat unmittelbar zu alkalischer oder saurer H-Entwickelung, so wird zuerst das Wismuth reducirt und als schwarze, flockige Substanz, krystallinisch werdend, abgeschieden; erst nach dieser Reduction tritt diejenige des Arsens ein, aber auch sicher. Jedenfalls ist es jedoch richtiger, das Arsen von dem Wismuth durch Behandeln mit Natronlauge zu trennen.

Somit würde es sich empfehlen, die Prüfung der Pharmacopoe auf Ammoniak bei Wismuthsubnitrat zu lassen, das Filtrat mit Salz- oder Schwefelsäure anzusäuern und nunmehr Zink zuzufügen; die sonstige Prüfung ist wie bei Acid. hydrochloricum vorzunehmen, nur würde jedenfalls saure Silberlösung anzuwenden sein, (1 Thl. Argent. nitric.: 2 Thln. H^2O und 2 Thln. Acid. nitric.), welche überhaupt der neutralen concentrirten Lösung vorzuziehen ist, um die leicht mögliche Reaction von Wasserstoff zu umgehen.

Meine Versuche ergaben, dass, wie schon früher bekannt, die Reduction der Salpetersäure durch Wasserstoffentwickelung nur langsam vorschreitet und sicher nicht das Auftreten und die Reaction von H^3As beeinträchtigt, so dass man das alkalische Filtrat der Am-

moniakreaction sofort und genauestens für die Prüfung auf Arsen in Wasserstoffentwickelung durch Säure verwenden kann. Hierdurch würde die allerdings längere Zeit beanspruchende Behandlung mit Schwefelsäure unnöthig werden. Weitere Versuche mögen dies Verhalten noch genauer prüfen.

Santoninfabrik in Turkestan.

Von L. Knapp in Taschkent.

Im Gehe'schen Frühjahrsberichte 1883 war die kurze Notiz gebracht, dass in Turkestan eine Santoninfabrik angelegt würde; wir können nicht nur die Nachricht bestätigen, sondern noch hinzufügen, dass dieselbe in Tschimkent zwischen Taschkent und der Stadt Turkestan liegend errichtet wird, und der Bau angefangen ist. Das Material zur Santoninbereitung, welches die Fabrikanten im Auslande ausschliesslich benutzten, wächst einige Kilometer von Tschimkent in der Umgegend von Arys, einem Orte am gleichnamigen Nebenflusse des Syr-darja. Es ist einleuchtend, dass eine Fabrik im Bezirk liegend, wo das Rohmaterial wächst, allen andern Fabriken in Orenburg, Deutschland, England, Amerika, welche bisher turkestanischen Zittwersamen verarbeiteten, es unmöglich macht, ferner noch Santonin zu fabriciren, da die Transportkosten des Rohmaterials fast die Hälfte des Santoninpreises z. B. für Hamburg repräsentiren. Um 1 Kg. Santonin darzustellen, muss man 49 Kg. werthlose Holzfaser mit in Kauf nehmen, die einen Transportkostenaufwand von ca. $13^1/_2$ Mark erfordern, was bei dem jetzigen Marktpreis von 26 M. per Kg. Santonin den obigen Theil ausmacht. Die Folgen für den Preis des Santonins werden nicht ausbleiben und es wird ein starkes Sinken desselben eintreten, wie sich jetzt auch schon der Handel mit Zittwersamen stark beeinflusst zeigt. Moskauer, Londoner Häuser bemühen sich in letzter Zeit sehr, ihre noch vorhandenen Lagerbestände zu räumen, und schleudern die Preise derart, dass man die angebotenen Preise als theilweise auf Irrthum beruhend anzunehmen geneigt ist.

Die Grössenverhältnisse der Fabrik sind derart, dass die Tschimkenter Fabrik ca. 10000 Kg. Samen per 24 Stunden verarbeiten kann. Die maschinelle Ausrüstung der Fabrik hat die noch junge,

aber um so rührigere Firma „Gebr. Burgdorf, Maschinenfabrik, Altona bei Hamburg“ geliefert, während das in Apotheker- und Droguistenkreisen durch seine Brom- und Jodpräparate wie auch Santonin berühmte Hamburger Haus, Joh. Dietr. Bieber für den Vertrieb der Producte der chem. Fabrik in Tschimkent die Commission übernommen hat.

Ueber die wasserunlöslichen Fettsäuren der Ziegenbutter.

Von H. Weiske, Prof. in Breslau.

Unter dem Hinweis, dass seit dem Bekanntwerden der Hehner'schen Butteruntersuchungsmethode eine grosse Reihe derartiger Untersuchungen veröffentlicht worden sei, die sich alle nur auf Kuhbutter bezögen, während solche über Ziegenbutter noch nicht aufzufinden seien, theilt Carl Jehn (dieses Archiv. Bd. 221. S. 362) drei Bestimmungen der wasserunlöslichen Fettsäuren mit, welche er in der Ziegenbutter ausgeführt hat, und kommt hierbei zu dem Resultat, dass es scheine, als ob die Ziegenbutter, in der er 86,80 bis 87,56 % eigentliche Fettsäuren fand, in dieser Beziehung mit der Kuhbutter übereinstimme.

Es sei hierzu bemerkt, dass ich bereits i. J. 1878 in Gemeinschaft mit M. Schrodt und B. Dehmel eine grosse Anzahl von Bestimmungen der in Wasser unlöslichen, eigentlichen Fettsäuren in der Ziegenbutter nach der Hehner-Angell'schen Methode ausgeführt und veröffentlicht habe,[1] wobei sich als Resultat ergab, dass der procentische Gehalt des Ziegenbutterfettes, welches bei sehr verschiedener Fütterungsweise und unter sehr wechselnden Verhältnissen gewonnen worden war, bezüglich der eigentlichen Fettsäuren fast durchweg innerhalb derjenigen Grenzen schwankt, welche Hehner als maassgebend für reines Kuhbutterfett angiebt. Die äussersten Minimal- und Maximalwerthe, welche von uns gefunden wurden, betrugen 84,0 % und 88,9 %.

1) Vgl. Journal für Landwirthschaft von Henneberg und Drechsler. Bd. XXVI. S. 447 und Jahresberichte f. Thierchemie. Bd. VIII. S. 152.

B. Monatsbericht.

Zur Prüfung des Perubalsams auf Beimischungen von Storax, Benzoë in weingeistiger Lösung, Colophonium und Copaivabalsam empfiehlt C. Grote die Flückiger'sche Probe mit einer kleinen Modification als sehr zuverlässig.

10 Tropfen des zu prüfenden Balsams mischt man mit 0,4 g. pulverförmigem Kalkhydrat und beobachtet die Consistenz des Gemisches; bei reinem Balsam ist dasselbe weich, wird nach längerer Zeit wohl krümelig, aber nie hart, während bei Gehalt an einer der erwähnten Substanzen je nach der Menge derselben früher oder später eine Erhärtung eintritt und das Gemenge bei starkem Drucke zerreiblich wird. Nach neueren Versuchen gelingt damit auch der Nachweis von Tolubalsam, der rein oder selbst schon verfälscht, allein oder mit Ricinusöl dem Perubalsam zugesetzt wird. Eins ist indessen bei der Probe wohl zu beachten; werden Colophonium, Storax, sowohl der nach der Pharmakopöe mit Benzol gereinigte wie der neuerdings vorkommende reine natürliche, Benzoë oder Tolubalsam mit dem Perubalsam zusammengeschmolzen, so tritt bei Gegenwart einiger dieser Substanzen die Erhärtung des Kalkgemisches sehr langsam ein, bei Tolubalsam ist die Mischung bei einem Gehalt von 10 Proc. nach 24 Stunden noch so weich, wie unmittelbar nach dem Mischen, der Balsam scheint also rein zu sein; waren die Fälschungsmittel jedoch in weingeistiger Lösung von Balsamconsistenz dem Perubalsam zugesetzt, so erhärtet die Masse sehr prompt, bei 10 Proc. meist nach einer halben Stunde. Da ein geringer Weingeistgehalt also von Wichtigkeit ist, indem er bei Gegenwart der genannten Fälschungsmittel das Eintreten der Reaction wesentlich beschleunigt, auf der andern Seite aber die Consistenz des Kalkgemisches bei reinem Balsam nicht beeinflusst, so empfiehlt es sich, den Balsam vor der Kalkprobe mit etwas Weingeist, 1 bis 2 Tropfen auf 1 g. zu versetzen. Das Mischen selbst geht sehr gut auf einer Glasplatte mittels eines Spatelmessers. *(Pharm. Centralh. 1883. No. 16.)* *G. H.*

Zur Kenntniss des Extractum Ferri pomatum. — E. Mylius untersuchte ein aus einer Fabrik bezogenes Extract, welches schon äusserlich durch seine körnige Beschaffenheit auffiel und bei der Bereitung der Tinctur einen schwer löslichen, körnigen, salz-

artigen Rückstand hinterliess. Dieser Rückstand erwies sich bei näherer Prüfung als bernsteinsaures Eisenoxydul; im Ganzen waren davon 17,94 Procent im Extract enthalten, entsprechend 5,96 Proc. Eisen. Das Extract enthielt ausserdem noch 2,12 Proc. Eisen, überhaupt also 8,08 Proc.; es besass sonach zwar einen verhältnissmässig grossen Eisengehalt, war aber trotzdem zu verwerfen, weil über die Hälfte dieses Eisens in schwer löslicher Form vorhanden war.

Das Vorkommen von Bernsteinsäure im Aepfelextract ist erklärlich, da die Aepfelsäure, namentlich im neutralisirten Zustande bei der Gährung in erstere übergeht; dass im vorliegenden Extract so viel bernsteinsaures Eisen sich vorfand, rührt also wahrscheinlich daher, dass man die Gährung gleichzeitig mit der Auflösung des Eisens hatte stattfinden lassen. So bereitetes Extract ist immer von unansehnlicher körniger Beschaffenheit und zu verwerfen. *(Pharm. Centralh. 1883. No. 22.)* *G. H.*

Zur Bestimmung des Morphins im Opium. — E. Geissler unterwarf in einer grösseren Reihe von Versuchen diejenigen Methoden der Bestimmung des Morphins im Opium einer Prüfung, welche auf der Ausfällbarkeit des Morphins durch Ammoniak beruhen, sei es aus den rein wässrigen Auszügen des Opium, sei es aus solchen, die mit Aether und Spiritus versehen worden waren. Als Objecte zu den nachstehend recapitulirten Versuchen dienten: I. ein wässriger Auszug des Opium, II. eine aus demselben Opium dargestellte spirituöse Tinctur, III. eine aus besonders hochprocentigem Opium bereitete Tinctur. Diese wurden gefällt a) mit Alkohol, Aether und Ammoniak (Methode der Pharmakopöe), b) mit Alkohol und Ammoniak, c) mit Aether und Ammoniak, d) mit Ammoniak allein. Hierbei wurden folgende Resultate gewonnen:

	I.	II.	III.
Nach a) Gesammtniederschlag . .	6,4 %	6,05 %	12,9 %
welcher bestand aus			
Verunreinigungen { lösl. in Chloroform	0,83 -	1,36 -	0,19 -
Verunreinigungen { unlösl. in Alkohol	—	—	—
reinem Morphin	**5,57** -	**4,69** -	**12,71** -
Nach b) Gesammtniederschlag . .	8,85 %	13,75 %	18,4 %
welcher bestand aus			
Verunreinigungen { lösl. in Chloroform	2,61 -	5,02 -	3,22 -
Verunreinigungen { unlösl. in Alkohol	0,32 -	0,79 -	1,20 -
reinem Morphin	**5,92** -	**7,94** -	**13,98** -
Nach c) Gesammtniederschlag . .	11,6 %	13,4 %	17,15 %
welcher bestand aus			
Verunreinigungen { lösl. in Chloroform	1,91 -	4,22 -	2,44 -
Verunreinigungen { unlösl. in Alkohol	0,63 -	0,46 -	0,33 -
reinem Morphin	**9,06** -	**8,72** -	**14,38** -

Nach d) Gesammtniederschlag . .	16,44 %	17,85 %	21,97 %
welcher bestand aus			
Verunreinigungen { lösl. in Chloroform	6,20 -	8,93 -	7,14 -
Verunreinigungen { unlösl. in Alkohol	0,93 -	1,08 -	1,29 -
reinem Morphin	**9,31 -**	**7,84 -**	**13,54 -**

Die Verunreinigungen der mit Chloroform gewaschenen Niederschläge sind also zum Theil nicht unbeträchtliche. Am geringsten sind sie durchschnittlich bei der Fällung mit Aether, bei welcher auch die Morphinausbeute überhaupt am grössten ist. Doch möchte Verf. auf diese wenigen Bestimmungen eine Empfehlung dieser Methode nicht gründen, um nicht demselben Vorwurf zu verfallen, der vielen Erfindern von Opiumprüfungsmethoden zu machen ist, dem Vorwurf, dass sie ihre Methoden nicht ausgiebig genug controlirt haben.

An weiteren Versuchen zeigte der Verf., dass durch Ammoniak nicht immer gleichviel Morphin ausgefällt wird und zwar weder aus einem Opiumauszuge, noch selbst aus reinen Morphinlösungen und giebt hierfür eine Menge analytischer Daten. Er ist deshalb auch gegen die Anbringung von Correctionszahlen für das gelöst bleibende Morphin.

„Wenn man von einer Gewichtsmethode verlangt, sagt der Verf., dass sie den zu bestimmenden Körper möglichst vollständig zur Wägung bringe, so glaube ich nicht, dass man Morphin je wird genau bestimmen können dadurch, dass man es aus einem wässrigen oder spirituösen Opiumauszug direct auszufällen versucht, da in diesen immer etwas gelöst bleiben wird. Concentration solcher Auszüge vermindert nur etwas die Menge des gelöst Bleibenden, bewirkt nicht, dass Alles sich abscheidet. Aus concentrirten Lösungen fallen die Niederschläge ausserdem sehr dunkel (auch mit dem Flückiger'schen Gemisch) und langsam. Die Concentration der Opiumauszüge bringt nur dann Nutzen, wenn der grösste Theil der Extractivstoffe zuvor entfernt wird. Zur Entfernung derselben eignen sich sehr gut Lösungen der Alkalien und besonders des Kalkhydrats. Auf der Löslichkeit des Morphins und der Unlöslichkeit vieler Extractivstoffe und auch des Narcotins in Kalkwasser beruhen zahlreiche Methoden, so die bekannte Hager'sche, die Methode der neuen amerikanischen Pharmakopöe, die von der Pariser Société de Pharmacie acceptirte u. A. Diese alkalische Opiumauszüge, welche nur noch gelb aussehen, kann man concentriren und aus solcher concentrirter Lösung das Morphin ziemlich rein fällen. Fürchtet man, dass das Hydroxyd beim Eindampfen auf das Morphin einwirken könne, so stumpft man mit Kohlensäure oder mit eben genügender Mineralsäure ab. Dass aber auch bei weitgehendster Concentration so noch nicht alles Morphin gewonnen werden kann, zeigten die Versuche. Es wurde theilweise fast zur Trockne verdampft, 0,1 g. Morphin mit nicht mehr als 2 g.

Wasser aufgenommen und ausgewaschen und doch fehlten an der Ausbeute 5 bis 10 Proc. Sollen Resultate gewonnen werden, welche der Wahrheit sehr nahe kommen, so muss versucht werden, das Morphin so zu reinigen, dass es aus seinen Lösungen durch directes Eindampfen gewonnen und gewogen werden kann. Und da scheint es mir, dass als alkalisches Lösungsmittel des Morphins das Ammoniak weit mehr Beachtung verdient, als es seither gefunden hat. Bei seiner grossen Flüchtigkeit wirkt es, wenn genügend rasch gearbeitet wird, wenig oder gar nicht auf das Morphin ein. Die Versuche, welche ich seither mit demselben anstellte, berechtigen zu diesem Ausspruche."

In Betreff der übrigen Versuche, welche E. Geissler gleichzeitig anstellte, um zu controliren, wie weit das Morphin durch Behandeln mit Kalkwasser oder Kalilauge von seinen Verunreinigungen quantitativ geschieden, oder wie es durch Chloroform (weingeisthaltiges und weingeistfreies) gereinigt werden könne; ferner, welchen Einfluss das Wägen des Morphins auf gewogenem Filter oder das Abreiben desselben vom Filter und Zurücktariren des letzteren auf die Resultate der Analyse haben könne, wegen dieser und noch vieler anderen reichlich mit Zahlen belegten Versuche muss auf das Original verwiesen werden. *(Pharm. Centralh. No. 16—19.)*

G. H.

Bezüglich der Prüfung des Natriumbicarbonats auf Monocarbonat macht von Emster darauf aufmerksam, dass es zur Erzielung sicherer Resultate unbedingt nöthig ist, die von der Pharmakopöe vorgeschriebenen Mischungs- und Lösungsverhältnisse genau inne zu halten und, um ein Entweichen von Kohlensäure zu vermeiden, zur Lösung Wasser zu verwenden, was nicht über 12—13° C. warm ist. E. untersuchte mehrere Proben von Natr. bicarbon. an einem etwas warmen Tage und erhielt alsbald die Reaction auf Monocarbonat; als er dann aber die Versuche mit abgekühltem Wasser wiederholte, fand er alle Proben den strengsten Anforderungen entsprechend. *(Pharm. Centralh. 1883. No. 21.)* *G. H.*

Zur Darstellung einer reinen Bromwasserstoffsäure im Kleinen verfährt man nach W. Grüning folgendermaassen: 100 g. zerriebenes Bromkalium werden mit 280 g. Phosphorsäure von 1,304 spec. Gew. in einem mit Gasleitungsrohr versehenen Kolben von etwa ½ Liter Inhalt gegeben und vorsichtig erhitzt, bis sich die anfangs schäumende und stossende Masse zu einer ruhigen siedenden Flüssigkeit von Kaliummetaphosphat verflüssigt hat. Es geht nun zunächst reines Wasser über, dann eine mit Salzsäure (aus dem meist chlorhaltigen Bromkalium herrührend) verunreinigte wässrige Säure, die man entfernt, dann folgt reines Bromwasserstoffgas, welches man in destillirtes Wasser leitet. Das Gas wird begierig vom

Wasser aufgenommen; es ist deshalb Vorkehrung zu treffen, dass die Flüssigkeit nicht zurücksteigen kann. Die fertige Säure bringt man, indem man sie maassanalytisch oder ihr spec. Gewicht (vergl. Archiv Band 220, Seite 210) bestimmt, auf die gewünschte Concentration. *(Pharm. Z. f. Russl., 1883. No. 20.)* *G. H.*

Verbesserte Methode zur Darstellung der Sclerotinsäure und die medicinische Bedeutung der wirksamen Bestandtheile des Secale cornutum. In einem, übrigens ziemlich stark von Oben herab geschriebenen Artikel („Gewisse Leute behaupten", sagt der Verf., „dass der wirksame Bestandtheil des Mutterkorns in einem Alkaloïde zu suchen sei; von diesen Herren kann man getrost behaupten, dass sie weder die Literatur über diesen Gegenstand kennen, noch überhaupt verständig zu arbeiten im Stande sind.") der Pharm. Zeitschr. f. Russland. No. 25, giebt Dr. med. V. Podwissotzky eine verbesserte Vorschrift zur Darstellung der Sclerotinsäure:

400 g. gepulverten Mutterkorns werden mit 1000 g. destillirten Wassers und 60 g. verdünnter Schwefelsäure (1 : 7) im Dampfbade 3 — 4 Stunden erhitzt, dann abgepresst und der Rückstand nochmals mit 500 g. Wasser 2 Stunden wie vorher behandelt. Die abgepressten Flüssigkeiten mischt man, erwärmt auf 70° C. und versetzt mit so viel neutralem Bleiacetat, als dieses noch einen Niederschlag giebt. Hierdurch wird das Erythrosclerotin als unlösliche violette Bleiverbindung gefällt; (dieser Bestandtheil des Mutterkorns giebt überhaupt mit den Metallen, Erden und Erdalkalien Niederschläge, aus denen er freigemacht sich in Alkohol mit rother Farbe löst; befreit man einen Mutterkornauszug vom Erythrosclerotin, so giebt derselbe mit Bleiacetat weiter keine Fällung). Man lässt die Flüssigkeit mit dem Niederschlage noch eine Stunde im Wasserbade stehen, filtrirt dann und fällt aus dem Filtrate durch H^2S das Blei; vom Schwefelblei abfiltrirt wird die strohgelbe Flüssigkeit, am besten im Vacuum, bis zur Syrupconsistenz (circa 150 g.) oder so lange abgedunstet, bis sich am Rande des Verdunstungsrückstandes eine kaffeebraune Färbung zeigt, ein Zeichen des Beginns der Zersetzung der Sclerotinsäure. Der Rückstand wird nun mit $1^1/_2$ Liter absolutem Alkohol unter starkem Verrühren gemischt, worauf sich nach 10 bis 12 Stunden die Sclerotinsäure ausscheidet; dieselbe wird zur Reinigung wiederholt mit Alkohol durchgearbeitet, schliesslich nach Entfernung des Alkohols über Schwefelsäure getrocknet oder auch im Alkohol zum weiteren Verbrauch aufbewahrt.

Die Ausbeute beträgt 12 — 14 g.; die so gewonnene getrocknete und gepulverte Sclerotinsäure stellt ein weisses, schwach gelbliches Pulver dar. Nach den mit dieser Säure angestellten medicinischen Versuchen ist dieselbe einzig und allein als Träger der Wirkung des Mutterkorns anzusehen; Verf. giebt leider nicht

genau an, in welcher Form und Gabe die Säure angewendet wurde und sagt nur, dass sich eine rein wässrige Lösung nicht halte und das Präparat besser in Thymolwasser (1 : 1000) zu lösen sei.

Verf. theilt gleichzeitig die Vorschrift mit, nach welcher Tanret aus dem Mutterkorn einen krystallinischen, alkaloïdartigen Körper, das Ergotinin, darstellt; sie lautet: Das Mutterkorn wird mit Spiritus von 95 % extrahirt, der Auszug mit Aetznatron bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt, der Spiritus abdestillirt und der Rückstand mit Aether ausgezogen. Der ätherische Auszug wird mit Citronensäure versetzt, worauf nach dem Verdunsten des Aethers citronensaures Ergotinin zurückbleibt, welches wiederum durch Kohlensäure zerlegt wird. Das Ergotinin scheidet sich als eine in Wasser unlösliche missfarbige extractartige Masse ab, die durch wiederholtes Lösen in Aether und Behandeln mit Kohle gereinigt wird, so dass schliesslich ganz reine Krystalle erhalten werden, die sich aber, wie Tanret selbst angiebt, an der Luft leicht färben und zersetzen. Diese Base ist eine sehr schwache und giebt mit Säuren keine krystallinischen Verbindungen. *G. H.*

Zur Prüfung der Aqua Amygdalarum amararum. — In Betreff der, auch von der Pharmakopöe recipirten, Vielhaber'schen Methode der Bestimmung des Gehaltes an Blausäure in dem Bittermandelwasser hat H. Beckurts die schon von Mylius gemachte Beobachtung bestätigt gefunden, dass, wenn man nach Vorschrift der Pharmakopöe das Bittermandelwasser nur bis zur beginnenden Undurchsichtigkeit mit Magnes. hydric. pultif. versetzt und dann schnell bis zur stehenbleibenden Röthung titrirt, die Bestimmung stets zu niedrig ausfällt, weil das chromsaure Silber sich nur langsam mit dem Magnesiumcyanid umsetzt. B. hat durch Versuche, die er behufs Prüfung der Methode bald mit einem grösseren, bald geringeren Zusatze von Magnesia zum Wasser anstellte, bewiesen, dass eine eben zur Neutralisation der Blausäure hinreichende Menge Magnesia eine genaue quantitative Bestimmung der Blausäure allerdings, wenn auch in längerer Zeit, ermöglicht, dass aber ein Ueberschuss an Magnesia die Reaction erheblich beschleunigt. Diese Thatsache erklärt sich dadurch, dass das bei Neutralisation des Bittermandelwassers mit Magnesia entstehende Magnesiumcyanid mit dem eventuell noch vorhandenen Magnesiumhydroxyd ein Doppelsalz bildet, welches durch chromsaures Silber leichter zersetzbar ist, als Magnesiumcyanid.

Die Frage, ob nicht das Magnes. hydric. pultif. durch eine Verreibung von Magnesia usta mit Wasser ersetzt werden könne, beantwortet B. auf Grund weiterer Versuche dahin, dass eine frisch bereitete Verreibung die Operation der Bestimmung der Blausäure sehr verlangsamt, dass aber eine einige Tage alte Verreibung die-

selben Dienste thut, wie das nach der Pharmakopöe dargestellte Magnesium hydr. pultiforme. *(Pharm. Centralh. 1883. No. 28.)*
G. H.

Vanadinschwefelsäure als Reagens auf Strychnin. — Von der Voraussetzung ausgehend, dass die Vanadinsäure mit Schwefelsäure combinirt, der Molybdänsäure analog, mit den Alkaloïden charakteristische Farbenreactionen geben würde, hat K. Mandelin das Verhalten aller wichtigeren Alkaloïde gegen Vanadinschwefelsäure (Verf. giebt diesen Namen der Kürze halber einer Lösung von 1 Theil fein abgeriebenem Ammoniumvanadat in 100 Theilen concentrirter Schwefelsäure) geprüft. Als schönste und dabei äusserst charakteristische Reaction erkannte Verf. unter allen Alkaloïden die des Strychnins. Wird die geringste Spur Strychnin oder ein aus Leichentheilen u. s. w. isolirter strychninhaltiger Rückstand mit einigen Tropfen des Reagens übergossen und neigt man das Uhrglas, auf dem die Reaction vorgenommen wird, ein wenig, so bemerkt man in der zur Seite fliessenden Säure eine prachtvolle, momentan eintretende Blaufärbung, die bald in violett und zinnoberroth und, wenn man ein wenig Kali- oder Natronlauge hinzubringt, dauernd in rosa- bis purpurroth übergeht. Die Blaufärbung lässt sich noch bei 0,001 mg. Strychnin sehr deutlich wahrnehmen, bei grösseren Strychninquantitäten ist es zur Erzielung einer schönen Reaction besser, als Reagens eine Lösung von 1 : 400 oder 1 : 600 zu verwenden.

Diese Vanadinschwefelsäure-Reaction des Strychnins wird, wie Verf. durch Versuche festgestellt hat, durch die gleichzeitige Anwesenheit anderer Alkaloïde in viel geringerem Grade beeinflusst, als dies für die Reactionen mit Bichromatschwefelsäure, Permanganatschwefelsäure und Ceroxyd mit Schwefelsäure der Fall ist; sie kann in jeder Hinsicht als die beste bis jetzt bekannte Strychninreaction bezeichnet werden. *(Pharm. Z. f. Russl. 1883. No. 22 bis 24.)* *G. H.*

Als äusserst scharfes und sicheres Reagens auf Ammongas empfiehlt H. Hager die Lösung des salpetersauren Quecksilberoxyduls. Die Anwendung der bisher benutzten Reagentien auf gasförmiges Ammon, Essigsäure oder Salzsäure ist insofern eine beschränkte, als man, wenn nur Spuren von Ammon vorhanden sind, genöthigt ist, zur Erkennung der dünnen Dämpfe in verschiedenen Lichtrichtungen zu operiren, heisse dampfbildende Flüssigkeiten aber gar nicht auf Ammongasgehalt geprüft werden konnten. Alles dieses wird gegenstandslos, wenn man an Stelle der erwähnten Säuren eine Mercuronitratlösung anwendet, dargestellt durch Lösen von Quecksilber in Salpetersäure im Contact mit überschüssigem Quecksilber und Verdünnen der Lösung mit einem gleichen bis doppelten Volumen Wasser.

Wenn man einen Glasstab in das klare Reagens eingetaucht dem Raume nähert, in welchem man freies Ammon erkennen will und auch Ammongas vorhanden ist, so findet sofort eine sichtbare Reaction statt. Je nach dem Maasse Ammongas vertreten ist, tritt auch die Reaction verschieden auf. Die feuchte kaum wahrnehmbare Schicht am Glasstabe wird bei Spuren Ammon weisslich trübe, stellenweise grau und schwärzlich oder geht in eine bunt glänzende, zugleich blau, gelb, grau, grün, schwarz schillernde Schicht über oder bei vielem Ammongas wird sie sofort zu einer tiefschwarzen glänzenden Schicht. Es ist gleichgültig, ob der Raum kalt oder heiss ist, die Reaction bleibt selbst bei den kleinsten Spuren nicht aus. Statt des Glasstabes kann man auch mit dem Reagens benetztes Fliesspapier anwenden. *(Pharm. Centralh. 1883. No. 26.)* *G. H.*

Cystin, ein schwefel- und stickstoffhaltiger Excretionsstoff kommt sehr selten als Bestandtheil von Harn- und Nierensteinen, vor. G. Mankiewicz hatte zweimal Gelegenheit, Harnsteine zu untersuchen, die er ganz aus Cystin bestehend fand; er schreibt darüber:

Bereits im Juni 1879 gelang es mir, einen mir als Harnstein zur Untersuchung übergebenen Körper als Cystin zu erkennen. Derselbe rührte von einem damals neunjährigen Knaben her, war in der Grösse einer kleinen Erbse, gelblich mit einer glatten Oberfläche, hatte Fettglanz und Wachsfarbe, war auf dem Bruche krystallinisch, und liess sich, trotzdem er nicht sehr hart war, leicht pulvern; er wog 0,11 g. Der Stein war im Bruch gleichmässig und enthielt keine Kiesel- oder Thonerde in der Mitte; ein kleines Stückchen auf Platinblech verbrannt, schwärzte sich. Die Verbrennungsproducte waren fast ganz gasförmig, nur ein ganz geringer Rückstand verblieb.

Ein Stückchen in Kalilauge gelöst und mit einer kleinen Menge von essigsaurem Bleioxyd zersetzt, gab sofort einen schwarzen Niederschlag von Schwefelblei; die Flüssigkeit sah deutlich wie Tinte aus. Eine Probe unter Erwärmen in Kalilauge gelöst, mit Wasser verdünnt und mit gelöstem Nitroprussidnatrium versetzt, zeigte die von J. Müller angegebene violett-rothe Schwefelreaction. Eine Probe, in Ammoniak gelöst und langsam verdampft, ergab die charakteristischen sechsseitigen regelmässigen Tafeln.

Das Concrement bestand also unzweifelhaft aus chemisch reinem Cystin.

Seit diesen vier Jahren litt der nun 13jährige Knabe an linksseitigen Nierenkoliken, und kleine Steine wurden wiederholt extrahirt. Im Mai 1882 kam wieder ein sehr heftiger Anfall, es wurden acht Steine entleert. Nach Ablauf von 14 Tagen hörte die Harnausscheidung für 2 Tage vollkommen auf, und nach einigen vergeblichen Extractionsversuchen gelang es durch Urethrotomie

einen fast kaffeebohnengrossen Stein zu entfernen, der ganz aus Cystin bestand.

Im Februar dieses Jahres untersuchte ich wieder den Urin, er hatte ein spec. Gew. von 1,025 bei 15° C., war hellgelb, reagirte sauer; er enthält auch wieder mikroskopisch nachweisbare Cystinkrystalle in sechsseitigen, farblosen Prismen und gelöstes Cystin; denn beim Kochen mit Bleiacetat und Kalilauge trat eine Schwarzfärbung durch Bildung von Schwefelblei ein.

Früher wurden nur einmal neben Cystinkrystallen Krystalle von oxalsaurem Kalk nachgewiesen; im Februar d. J. konnte ich oxalsauren Kalk, die charakteristischen Briefcouverts, nicht auffinden; dagegen lösten sich die kleinen Steinchen in Ammoniak. Das Cystin fällte ich aus dieser Lösung durch Essigsäure, und unter dem Mikroskop wurden die charakteristischen sechsseitigen Prismen nachgewiesen. Auch den Harn der übrigen Familienmitglieder untersuchte ich vor zwei Jahren auf Cystin, keiner der Angehörigen aber litt an Cystinurie. *(Pharm. Centralh. 1883. No. 26.)* *G. H.*

Untersuchung getrockneter Heidelbeeren. — R. Kayser untersuchte 1882er getrocknete Heidelbeeren; sie enthielten:

Wasser	9,14	%.
Mineralstoffe	2,48	-
- durch Wasser extrahirbar	1,94	-
Extract	46,10	-
Säure, auf Weinsteinsäure berechnet	7,02	-
Zucker	20,13	-
CaO	0,174	-
MgO	0,068	-
P^2O^5	0,105	-
K^2O	0,630	-
SiO^2	0,009	-
Al^2O^3	0,005	-
FeO	0,037	-
MnO	0,034	-

Auffallend sind besonders die hohen Zahlen für Eisen und Mangan. Weinsteinsäure und Citronensäure waren nur in geringen Mengen nachweisbar, so dass die Acidität der getrockneten Heidelbeeren hauptsächlich von Apfelsäure herrühren muss. *(Repert. anal. Chem. 1883. No. 12.)* *G. H.*

Violaquercitrin, ein neues Glycosid. — K. Mandelin, bekannt durch seine Untersuchungen über das Vorkommen und über die Verbreitung der Salicylsäure in der Pflanzengattung Viola, hat aus dem Kraute der Viola tricolor var. arvensis einen gelben Farbstoff, dem er den Namen Violaquercitrin gab, auf folgende Weise dargestellt: Das grob gepulverte Kraut wurde zweimal mit 96procen-

tigem Spiritus extrahirt, die Auszüge wurden filtrirt und der Spiritus im luftverdünnten Raume abdestillirt. Der dunkelgrüne, chlorophyll- und fettreiche Destillationsrückstand gab, mit warmem Wasser behandelt, eine dunkelbraune Lösung; bei Ausschüttelung dieser Lösung mit Benzin — behufs der Salicylsäuregewinnung — schied sich der Farbstoff in Form einer hellgelben Masse aus, die, unter dem Mikroskop betrachtet, aus feinen nadelförmigen Krystallen bestand, welche durch Waschen mit anfangs benzinhaltigem, nachher reinem Wasser von der anhaftenden Flüssigkeit befreit wurden.

Die so erhaltenen Krystalle sind in Alkalien sehr leicht und mit intensiv gelber Farbe löslich, auch in kochendem Wasser lösen sie sich und scheiden sich beim Erkalten krystallinisch wieder aus. Das Violaquercitrin ist stickstofffrei und hat die Zusammensetzung $C^{42}H^{42}O^{24}$. Es spaltet sich beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren in Quercetin und Zucker, doch nicht glatt auf, es entsteht vielmehr noch in geringer Menge ein dritter Körper, der sich durch seine schöne Fluorescenz in alkalischen Flüssigkeiten charakterisirt; hierdurch unterscheidet es sich wesentlich von allen von früher her bekannten Glycosiden des Quercetins. *(Pharm. Z. f. Russl. 1882. No. 21.* *G. H.*

Aus dem Gebiete der physiologischen Chemie sind im Monat Mai und Juni c. folgende interessante Arbeiten veröffentlicht:

Ueber das Vorkommen von Mannit im normalen Hundeharn. M. Jaffe hat aus dem Harn von Hunden, die längere Zeit mit grossen Morphiumdosen gefüttert worden waren und die sich dabei anscheinend ganz normal verhielten, Mannit isolirt und geglaubt, diesen auffälligen Befund für eine pathologische Erscheinung halten zu müssen. Weitere eingehende Untersuchungen belehrten ihn jedoch darüber, dass die Mannitausscheidung auch ohne Morphiumfütterung stattfinde und von einer bestimmten Ernährungsweise abhängig sei. Er beobachtete nun, dass diese auffällige Erscheinung bei Fütterung von Roggenbrod allein oder Roggenbrod mit Milch, nicht aber bei Darreichung anderer Nahrungsmittel auftrete. Beachtenswerth ist dabei die Thatsache, dass aus der 14tägigen Harnmenge eines gleichzeitig mit Morphium gefütterten Hundes nahezu 3 g., dagegen aus der 8tägigen Urinmenge eines normalen, mit Milch und Brod ernährten Hundes nur circa 0,4 g. reines Mannit gewonnen werden konnten.

Die Isolirung des Mannits aus dem Harn geschah in folgender Weise: Der abgedampfte Harn wurde mit Alkohol ausgezogen; die vereinigten Auszüge einer 8—14tägigen Fütterungsperiode wurden der Destillation unterworfen, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Bleiessig gefällt. Dem Bleiniederschlage, welcher die grössere Menge des Mannits enthielt, wurde die aus dem Filtrate, mittelst Ammoniak, niedergeschlagene geringere Menge zugesellt. Der in

Wasser suspendirte Niederschlag wurde nun mit H^2S zersetzt, filtrirt, das Filtrat zur Verjagung des H^2S auf dem Wasserbade erwärmt, dann mit feuchtem Silberoxyd zur Entfernung des Chlors behandelt, durch H^2S vom überschüssigen Silber und durch vorsichtige Behandlung mit Barytwasser von Schwefelsäure befreit. Das so gereinigte Filtrat wurde eingedampft, mit Alkohol im Ueberschuss behandelt, schnell filtrirt und der Alkohol abdestillirt; aus der rückständigen Flüssigkeit scheidet sich in 24 — 48 Stunden das Mannit in prismatischen Krystallen aus, welche von der Mutterlauge getrennt, auf Thonplatten getrocknet und durch Umkrystallisation aus heissem Wasser oder verdünntem Alkohol, event. unter Entfärbung mit Thierkohle gereinigt werden können.

Bei weiteren Untersuchungen über den Ursprung des in den Urin übergehenden Mannits stellte sich heraus, dass derselbe mit gewissen Nahrungsmitteln, hier durch das Roggenbrod, fertig gebildet eingeführt wird. Die Untersuchung des Roggenbrodes auf Mannit stiess auf ungewöhnliche Schwierigkeiten, doch gelangte Verfasser schliesslich zum Ziele, indem er folgenden Weg einschlug: 1500 g. an der Luft getrockneten und gepulverten Brodes wurden mit grossen Quantitäten 80 %igen Weingeistes wiederholt ausgekocht, die Lösung, nachdem sie sich geklärt hatte, auf ein kleines Volumen abgedampft und mit absol. Alkohol ausgezogen, diese Auszüge wieder eingedampft, der Rückstand in etwas Wasser gelöst und der Dialyse unterworfen. Das Dialysat wurde, nach Entfärbung mit Thierkohle, wieder eingedampft, wieder mit heissem Alkohol ausgezogen und das klare Filtrat mit Aether fraktionirt. Die Aetherfällungen geben zunächst nur syrupartige Niederschläge, bei mehrtägigem Stehen scheiden sich unter Aether an den Wänden des Gefässes Krystalle ab, welche auf Thonplatten getrocknet, aus heissem Alkohol umkrystallisirt wurden. Diese Krystalle erwiesen sich vollständig identisch mit Mannit.

Das Vorkommen von Mannit im Roggenbrode war bisher nicht bekannt, das neue Handwörterbuch der Chemie Band IV. S. 265 giebt an, dass das Mutterkorn bisweilen Mannit enthalte. Die Entscheidung, ob der Mannitgehalt des untersuchten und verfütterten Roggenbrodes auf einen Gehalt desselben an Secale cornutum zurückzuführen ist, bleibt weiteren Untersuchungen vorbehalten. *(Zeitschr. f. phys. Chemie VII. 4.)* *P.*

Ueber die Tyrosinhydantoïnsäure von M. Jaffe. — Nach den epochemachenden Untersuchungen von Kühne über die Einwirkung des Pancreasfermentes auf die Eiweissstoffe wurde bisher angenommen, dass auch bei der physiologischen Verdauung innerhalb des Darmkanals ein Theil der Nahrungsalbuminate in Leucin, Tyrosin und andere krystallinische Producte zerfalle. In neuerer Zeit ist Schmidt-Mühlheim durch methodische Untersuchungen an Hunden, die er mit reinem Fleisch fütterte, zu dem Resultate

gelangt, dass das Nahrungseiweiss unter physiologischen Verhältnissen sowohl im Darm, wie im Magen grösstentheils als Pepton, zum Theil als gelöstes Eiweiss resorbirt werde, dass jedoch von der Umwandlung und Resorption irgend nennenswerther Mengen von Eiweiss in Form krystallinischer Körper kaum die Rede sein könne, da krystallinische Amidosäuren im Darminhalt gar nicht oder nur in äusserst geringen Spuren nachgewiesen werden könnten. Es bleibt daher eine offene Frage, in welchem Umfange unter physiologischen Verhältnissen die Bildung von Amidosäuren im Darmkanal als Product der Verdauungsfermente stattfindet und ob, resp. in welchen Mengen Leucin und Tyrosin ausserhalb des Darms in den inneren Organen als Zwischenstufen des Eiweisszerfalles auftreten. Dass diese Substanzen als normale Spaltungsproducte der Albuminate eine wichtige Stelle im thierischen Stoffwechsel einnehmen, scheint eine kaum bestreitbare Voraussetzung, weshalb auch das Studium der Umwandlungen, welche diese Substanzen im Organismus erfahren von den physiologischen Chemikern immer wieder aufs Neue aufgenommen worden ist. Während nun die Frage über den Verbleib des Leucins und Glycocolls längst in befriedigender Weise beantwortet ist, fehlt uns noch die Kenntniss über das Verhalten des Tyrosins im Organismus.

Die von Schultzen, Nencki und später von Küssner angestellten Tyrosinfütterungsversuche hatten keine befriedigenden Resultate im Gefolge; auch die Versuche von Brieger führten nur zu der Erkenntniss, dass nach Aufnahme von 10—20 g. Tyrosin pro Tag beim Menschen eine nicht unerhebliche Zunahme des Phenols, sowie der gepaarten Schwefelsäuren des Harns stattfinde. Erst die wichtigen Untersuchungen über die Entstehung aromatischer Oxysäuren bei der Fäulniss, der Nachweis Baumann's, dass bei der Fäulniss reinen Tyrosins, Hydroparacumarsäure entstehe und dass dieselbe bei weiterer Fäulniss allmählich in p-Oxyphenylessigsäure, Parakresol und Phenol übergehe und nachdem es demselben Forscher gelungen war, diese Oxysäuren im normalen Harn aufzufinden, schien der Weg bezeichnet, auf welchem zur weiteren Untersuchung der Umwandlungsproducte des Tyrosins im Thierkörper vorgegangen werden musste.

Die weiteren Arbeiten von Baumann, so wie diejenigen von Blendermann und Schotten liessen es sehr wahrscheinlich erscheinen, dass die bei der Fütterung von Hunden und Kaninchen mit Tyrosin entstehende Zunahme der Phenole und Oxysäuren im Harn nur einen geringen Bruchtheil des in der Kürze eingeführten Tyrosins, vielleicht nur demjenigen, welcher im Darm der Fäulniss anheimfällt, zuzuschreiben sei. Später gelang es Blendermann, aus dem Harne eines mit Tyrosin gefütterten Kaninchens eine Substanz zu isoliren, welche sich durch ihre Reactionen und durch die Elementaranalyse als Tyrosinhydantoïn kennzeichnete, während gleichzeitig in geringer Menge eine Säure aufgefunden wurde, welche der Oxymandelsäure homolog,

wahrscheinlich als Oxyhydroparacumarsäure aufzufassen sein dürfte. Das Tyrosinhydantoïn scheint allerdings nicht regelmässig nach Tyrosinfütterungen aufzutreten, denn Blendermann fand bei mehreren weiteren Versuchen dasselbe nicht vor, obgleich das Kaninchen innerhalb 8 Tagen etwa 24 g. Tyrosin empfangen hatte.

Der Verfasser glaubt nun, sowohl nach diesen, wie seinen eigenen bei Tyrosinfütterungen an Hunden gemachten Beobachtungen, die Vermuthung aussprechen zu dürfen, dass vielleicht das Tyrosin durch Anlagerung von CONH im Organismus eine Uramidosäure bilde, wie dies für das Sarkosin von Schultzen zuerst behauptet, und für das Taurin von Salkowsky bewiesen worden ist. Eine Uramidosäure des Tyrosins ist bisher nicht bekannt gewesen und hat er deshalb, bevor er sie im Harn nach Tyrosinfütterung aufsuchen konnte, ihre Darstellung auf synthetischem Wege versucht und ist in der That auf folgende Weise zum Ziele gelangt: Das mit Wasser aufgeschwemmte und bis fast zum Kochen erhitzte Tyrosin, wird mit kleinen Portionen cyansauren Kaliums so lange versetzt, bis alles Tyrosin gelöst ist und die Lösung beim Ansäuren mit Essigsäure kein unverändertes Tyrosin mehr fallen lässt. Die nunmehr stark alkalisch reagirende, grünliche Flüssigkeit wird mit Essigsäure neutralisirt, bis zur Syrupsdicke eingedampft und mit absolutem Alkohol ausgekocht. Aus diesem Filtrat scheidet sich beim Erkalten allmählich ein Theil der Tyrosincarbaminsäure als Kaliumsalz in Krystallwarzen aus, der grössere Theil wird durch Abdampfen der Lösung als syrupartiger Rückstand erhalten. Beide Theile werden vereinigt in Wasser gelöst, mit Bleiessig gefällt, der sorgfältig ausgewaschene Bleiniederschlag mit H^2S zersetzt, filtrirt, das Filtrat durch Eindampfen eingeengt und zur Krystallisation hingestellt, welche in 24 Stunden beendigt ist. Die so erhaltene Substanz, welche sich durch ihr Verhalten als Tyrosinhydantoïnsäure charakterisirt, scheidet sich aus concentrirter Lösung in dicken, glashellen Nadelaggregaten, aus verdünnter Lösung in schönen durchsichtigen, rhombischen Prismen aus, die eine Länge von ca. $1^1/_2$ Ctm. erreichen. Die Tyrosinhydantoïnsäure ist in Wasser und Alkohol löslich, in reinem Aether unlöslich; in alkoholhaltigem Aether löst sie sich ziemlich reichlich auf. Ihre Lösung besitzt intensiv saure Reaktion und sauren Geschmack. Die trockene Säure ist luftbeständig. Sie krystallisirt wasserfrei und giebt mit Alkalien leicht lösliche, mit vielen Metalloxyden schwer- oder unlösliche Salze. In wässriger Lösung mit dem Millon'schen Reagens versetzt und erwärmt, giebt sie auch bei sehr grosser Verdünnung intensive Rothfärbung. Nach der Elementaranalyse berechnet sich ihre Formel = $C^{10}H^{12}N^2O^4$.
(Zeitschr. f. physiol. Chemie VII. 4.) P.

Ueber den Einfluss des Eisenoxydhydrats und der Eisenoxydulsalze auf künstliche Magenverdauung und Fäulniss mit Pankreas. Dr. N. A. Bubnow hat, unter Berück-

sichtigung der Arbeiten von Petit und Düsterhoff, in sehr eingehender Weise, auf zahlreiche Versuche gestützt, die oben gestellte Frage zu beantworten versucht. Wir müssen es uns in Rücksicht auf den uns zugemessenen Raum versagen, näher auf diese umfangreiche, sorgfältige und interessante Arbeit einzugehen und verweisen alle Interessenten auf den Original-Abdruck; nur die gewonnenen Resultate wollen wir nachstehend kurz zusammenfassen: Das Eisenoxydhydrat hat, gleichgültig in welcher Menge es zugesetzt wird, gar keinen Einfluss auf die Fäulniss des Fibrins mit Pankreas; alle zur Untersuchung gezogenen Fäulnissproducte entwickelten sich mit völliger Freiheit bei Zusatz von Eisenoxydhydrat ganz in derselben Weise wie bei der Fäulniss des Fibrins unter den gleichen Bedingungen und ohne Zusatz von Eisenoxydhydrat. Ebenso findet in Bezug auf die Entwicklung niederer Organismen nicht die geringste Abweichung bei Zusatz von Eisenoxydhydrat statt. Bei 5procentigem Zusatz von Eisenvitriol oder Eisenchlorürlösung stellte sich die Sache anders. Hier zeigten sich fast ausschliesslich nur Producte der reinen fermentativen Wirkung des Pankreatins, während in allen Controlportionen alle Producte einer deutlich ausgesprochenen Fäulniss sich vorfanden. Ebenso zeigte sich ein scharfer Unterschied in Bezug auf die Entwicklung niederer Organismen in diesen Flüssigkeiten im Vergleich zur Controlportion. Der 5procentige Zusatz von Eisenvitriol hemmte ihre Entwicklung in hohem Grade, ohne sie jedoch ganz aufzuheben, während ein in demselben Verhältniss zugefügter Zusatz von Eisenchlorür ihre Entwicklung sofort unterbrach. *(Zeitschr. f. physiol. Chemie VII. 4.)* *P.*

Beiträge zur Kenntniss von Indigo bildenden Substanzen im Harn und des künstlichen Diabetes mellitus. Georg Hoppe-Seyler hat, gestützt auf die Untersuchungen von Baeyer, wonach die Orthonitrophenylpropiolsäure in sehr naher Beziehung zu dem Indol steht, eine Reihe von Versuchen angestellt, um klar zu stellen, ob bei Eingabe dieser Säure im Thierkörper die Umwandlung in Indoxyl und Anlagerung in dieser Gestalt an die Schwefelsäure erfolgen könne, da Alkalien und Stoffe von der Wirkung des Traubenzuckers im Organismus weit verbreitet sind. Er hat es auf diese Weise möglich gemacht, die Schicksale des Indoxyls im Organismus genauer kennen zu lernen, als dies bisher geschehen konnte, denn die Beschaffung des Indols, von dem man sonst ausgehen musste, ist stets mit grossen Schwierigkeiten verknüpft, während die Orthonitrophenylpropiolsäure, als Handelsprodukt, in allen Quantitäten zu derartigen Versuchen zu Gebote steht. Die Versuche bestätigten diese vornhin ausgesprochene Vermuthung vollständig und eröffneten ausserdem noch neue Einblicke in die Verschiedenheit der im Organismus von Hunden und Kaninchen

verlaufenden chemischen Processe und sind in gewisser Beziehung nicht ohne Wichtigkeit für die Kenntniss der Glycosurie. Wir verweisen die Interessenten auf die umfangreiche und interessante Arbeit, welche in der Zeitschrift für physiologische Chemie VII. 5. abgedruckt ist. *P.*

Ein Beitrag zur Knochenanalyse. Es ist von Wildt zuerst festgestellt, dass sich in der Knochenasche stets weniger CO^2 nachweisen lässt, wie in der ursprünglichen Knochensubstanz, dass also ein Theil der vermuthlich als $CaCO^3$ vorhandenen CO^2, welche der Knochensubstanz also thatsächlich angehört, bei der Einäscherung verloren geht, ohne dass sich dabei Aetzkalk bildet. Weiske hatte in einer früheren Arbeit „über die Zusammensetzung von Fischschuppen und Fischknochen“ darauf hingewiesen, dass in der Asche von Säugethieren, Vögeln und Fischen stets Schwefelsäure nachgewiesen werden könne, welche offenbar nicht der Knochensubstanz angehört, sondern erst beim Einäschern, durch Oxydation des Schwefels der organischen Knochensubstanz sich gebildet habe. Er hat nun durch eine Reihe von Knochenuntersuchungen von 2 Schafen, die Fragen zu lösen versucht: 1. Ist der bei der Einäscherung von Knochen beobachtete Kohlensäureverlust eine Folge der Einwirkung der dabei entstehenden Schwefelsäure oder der des vorhandenen $CaHPO^4$, und 2. Wie gross ist der bei der Einäscherung von Knochen entstehende Schwefelsäuregehalt und welchen Schwankungen unterliegt er? — Bei der vergleichenden Betrachtung der von Weiske zusammengestellten Resultate seiner Untersuchungen ersieht man, dass der CO^2-Gehalt in der trockenen und fettfreien Knochensubstanz bei dem Schulterblatt am grössten und bei den Wirbeln am geringsten ist; dass die Knochenasche viel weniger CO^2 enthält, als die Knochensubstanz und dass sich beim Glühen ein beträchtlicher Theil der ursprünglich vorhandenen und der Knochensubstanz zugehörigen CO^2 verflüchtigt hat, ohne dass sich dabei gleichzeitig Aetzkalk bildete. Dieser CO^2-Verlust findet auch bei schwachen Hitzgraden statt, ist jedoch bei starkem Glühen grösser. Ferner ist aus jenen analytischen Resultaten zu ersehen, dass der Schwefelsäuregehalt der Knochenaschen zwischen 0,40 und 0,90 %, also nicht unerheblich schwankt und dass die Länge und Stärke des Glühens keinen Einfluss auf die SO^3-Bildung hat; ferner, dass die Menge der gebildeten SO^3 nicht allein ausreicht um den Verlust an CO^2 durch Bildung von $CaSO^4$ zu erklären, dass vielmehr gleichzeitig eine Einwirkung des vorhandenen $CaHPO^4$ auf $CaCO^3$ stattfinden muss. Ein proportionales Verhältniss zwischen gebildeter SO^3 und ausgetriebener CO^2 lässt sich ebenfalls nicht erkennen, desshalb ist es bei genauen Aschebestimmungen der Knochen nöthig, sowohl den CO^2-Gehalt der Knochensubstanz und Knochenasche, als auch die beim Einäschern gebildete SO^3 zu bestimmen und die CO^2-Diffe-

renz dem gefundenen Gewichte der Asche zuzuaddiren und den SO^3-Gehalt zu subtrahiren. *(Zeitschr. f. physiol. Chemie VII. 5.)*
P.

Weisser Phosphor. — Eine scheinbare Modifikation des Phosphors ist von Remsen und Keiser bei Untersuchungen über die Formen des aktiven Sauerstoffs und über das Verhalten des Phosphors zu feuchter Luft und Kohlenoxyd beobachtet worden. Sie destilliren Phosphor aus einer Glasretorte in einer Wasserstoffatmosphäre und condensiren über kaltem Wasser. Nach dem Erstarren bildet der so gewonnene Phosphor eine auf dem Wasser schwimmende, schneeweisse Kruste, ist leicht, plastisch, schmilzt bei derselben Temperatur wie gewöhnlicher Phosphor, welchem er dann in jeder Weise gleicht. Er ist leicht löslich in Schwefelkohlenstoff und leistet unter Wasser bewahrt dem Sonnenlicht mehr Widerstand wie gewöhnlicher Phosphor; auf Löschpapier gelegt, schmilzt er unter Entwicklung weisser Dämpfe, ohne sich zu entzünden. Die Darsteller sind der Meinung, dass diese Modifikation des Phosphors zu der gewöhnlichen in derselben Beziehung stehe, wie sublimirter zu geschmolzenem Schwefel. *Aus Amer. Chem. Journ. 1883 IV. 459 durch Am. pharm. Rundsch. I. 5.* *P.*

Maassanalytische Bestimmung der Carbolsäure. — Nach Chaudelon empfiehlt sich zur Titrirung des Phenols eine Lösung von Brom in überschüssiger Kalihydratlösung, also als unterbromsaures Kali, welches das gebildete Tribromphenol in Lösung hält und das Entweichen der Bromdämpfe verhindert. — Zu einer Lösung von 15 gr. Kalihydrat in 1 Liter Wasser setzt man 10 gr. Brom in kleinen Portionen zu und stellt dann die Lösung auf eine Normallösung von 0,5 % reinen Phenol so ein, dass 50 CC. der ersteren 10 CC. der letzteren entsprechen. Nun bringt man 50 CC. der Hypobromidlösung in ein Becherglas, lässt von der Carbolsäurelösung so lange aus einer Bürette zufliessen, bis Entfärbung eintritt und fährt dann tropfenweise mit dem Zusatz so lange fort, bis die Flüssigkeit Jodstärke zu bläuen aufhört, welche letztere Operation am besten in flacher Porzellanschale ausgeführt wird. Der Carbolsäuregehalt wird nun nach der Formel $\frac{0,05 \times 100}{x}$ (x ist die Anzahl der verbrauchten CC. der Carbolsäurelösung) berechnet. — Zu bemerken ist hierbei, dass die Carbolsäurelösung desshalb nicht concentrirter sein soll, wie vorhin angegeben, weil sich das Tribromphenol selbst mit gelber Farbe löst.

Um im Urin die Carbolsäure zu bestimmen, wird derselbe mit Schwefelsäure angesäuert und destillirt, und dann das Destillat nach oben beschriebener Methode der Untersuchung unterworfen. In Verbandstoffen wird die Menge an Carbolsäure bestimmt, indem ein

gewogenes oder gemessenes Stück in einem Glasrohre Wasserdämpfen ausgesetzt und das Condensationsproduct titrirt wird.

Schliesslich muss noch bemerkt werden, dass, wie Controlversuche erwiesen, der gefundene Gehalt etwas zu klein ist, 98,8 % der angewandten Substanz. *(Bull. Soc. Chim. u. Rep. de Pharm. 1883, S. 111.)* *P.*

Einem Vortrage **„über Pepsinpräparate“** des Dr. Tscheppe, abgedruckt in der deutsch-amerikanischen Apotheker-Zeitung 1883 — 3 und 4, auf dessen interessanten Inhalt wir die Leser des Archivs hiermit hinweisen, entnehmen wir das von demselben zur vergleichenden Prüfung verschiedener Pepsine befolgte Verfahren, welches diese Prüfung in sehr kurzer Zeit gestattet. Einerseits wird rohen Eiern entnommenes Eiweiss zur Zerstörung der Zellwände geschlagen und mit Wasser gemischt, hierauf Magnesiumsulfat in der Flüssigkeit gelöst, filtrirt und das Ganze unter Zusatz einiger Tropfen Essigsäure erhitzt. Das auf diese Weise als feine rahmartige Masse ausgeschiedene Eiweiss wird auf dem Filter mit Wasser von den Salzen befreit und in einer bestimmten Quantität Flüssigkeit, welche 0,5 % absoluter Salzsäure enthält, verdünnt. Anderseits werden Lösungen von je 1 Decigramm der verschiedenen Pepsinsorten mit je 25 CC. des vorher erwähnten, gut durchgeschüttelten und auf 40 °C. erwärmten Eiweisses versetzt und diese Temperatur im Wasserbade erhalten. Sobald die Lösung erfolgt ist, werden weitere 25 CC. oder 10 CC. von dem Eiweiss zugesetzt, bis keine Lösung mehr erfolgt. Der Endpunkt ist insofern leicht zu erkennen, als die Lösung immer langsamer vor sich geht. Die verbrauchten CC. der Eiweissmischung drücken in ihren Zahlen das Verhältniss ihres Wirkungswerthes unter einander aus. Um diesen Werth auf das Eiweiss zu reduciren, bestimmt man den Trockengehalt der Eiweissmischung oder der erfolgten Lösung und multiplicirt mit 7. Eiweiss enthält im Mittel 14,25 % Trockensubstanz. *P.*

Ueber Succus Liquiritiae veröffentlicht G. Pfingsten in der D. Am. Ap.-Ztg. 1883 — 3 und 4 beachtenswerthe Untersuchungen, aus welchen hervorgeht, dass nicht alle im Handel vorkommenden minderwerthigen Sorten mit Stärkemehl versetzt sind, sondern, dass der geringere Gehalt an Glyzyrrhizin die Folge angewandter zu starker Hitze beim Eindampfen sein dürfte. *P.*

Zur Untersuchung von Mehl giebt Habersack in New-York folgende nicht uninteressante Notizen: Mehl lässt sich im Platintiegel in einer Stunde gut einäschern und bleibt die Asche rein weiss und bildet bei der Behandlung mit Säuren keinen kohligen Rückstand, wenn man die Temperatur anfangs niedrig hält und die-

selbe allmählich steigert. Gutes und reines Mehl giebt durchschnittlich nur 1 Procent Asche, beträgt dieselbe mehr, so ist schon ein Grund zur Untersuchung derselben vorhanden. Ist dieselbe in verd. Salzsäure unter Aufbrausen löslich, so ist eine Verfälschung des Mehles mit Kreide, überhaupt kohlensaurem Kalk, anzunehmen; löst sich dieselbe nicht in verdünnter, wohl aber in conc. Salzsäure beim Erhitzen und scheiden sich beim Erkalten der Lösung feine nadelförmige Krystalle ab, so ist demselben offenbar Gyps beigemengt. Ist die Asche jedoch in verdünnter und concentr. Salzsäure unlöslich, färbt aber mit Salzsäure befeuchtet die Löthrohrflamme grün, so ist das Mehl mit Schwerspath vermengt. Tritt keine der angegebenen Reaktionen ein und beträgt, wie oben bemerkt, die Asche mehr als ein % des verwendeten Mehles, so dürfte demselben Thon oder Quarz beigemengt sein, worauf dann die Untersuchung zu richten sein würde.

Verfasser hält auch die bekannte Prüfung des Mehls mit Chloroform für sehr zuverlässig, denn beim Schütteln reinen Mehls mit Chloroform, steige das Mehl beim ruhigen Stehen langsam auf, ohne einen Niederschlag zurück zulassen; sei dasselbe aber mit den eben erwähnten Substanzen vermengt, so entstehe schon nach einer Minute ein Niederschlag, welcher dann näher geprüft wird. *(D. am. Ap.-Ztg. 1883. 5.)* *P.*

Kairin (d. h. Oxychinolinmethylhydrür, dargestellt von Dr. O. Fischer in München) stellt in seiner Verbindung mit Salzsäure ein graugelbliches, krystallinisches Pulver dar, welches salzigbitter und etwas zusammenziehend schmeckt, dabei löslich in Wasser ist. Es wurde schon im verflossenen Jahre (Wiener med. Bl.) als ein Mittel gerühmt und empfohlen, welches fähig sei, die fieberhafte Temperatur zur Norm zurückzuführen. Nach in jüngster Zeit von Prof. Drasche in Wien gemachten zahlreichen Beobachtungen geht hervor, dass kein Mittel die fieberhafte Temperatur so prompt und namhaft herabzusetzen im Stande sei. *(Berichte der Wien. med. Pr. 1883. 16. durch D. med. Ztg. 1883. 18.)* *P.*

Phenoresorcin nennt Reverdin eine Mischung von 67 T. Carbolsäure und 33 T. Resorcin. Dasselbe wird bei Zusatz von 10 % Wasser flüssig und lässt sich dann in allen Verhältnissen mit Wasser mischen. *(Aus Journ. de Thér. durch D. med. Ztg.)* *P.*

Gegen Warzen, besonders an der Hand, wendet Vidal schwarze Seife an, welche er auf ein Stück Flanell dick aufträgt und auf dem betreffenden Theil fest aufbindet, welcher Verband Tag und Nacht getragen wird. Nach wenigen Wiederholungen der Procedur schon erweicht sich die Warze so, dass sie herausgeschabt werden kann. *(Aus Journ. de méd. prat. durch D. Med. Ztg.)* *P.*

Nachweisung von Gallenfarbstoff im Harn. Dr. Krehbiel in New-York empfiehlt, um gewisse Fehlerquellen der Gmelin'schen Probe auf Gallenfarbstoff auszuschliessen, die dann auftreten, wenn der Harn Urate oder Indikan im Ueberschuss enthält, folgende Probe: 4 Theile ikterischer Harn werden mit 1 Theil HCl in einem Reagensglas gemischt uud dann tropfenweise, unter Umschütteln, eine gesättigte wässrige Lösung von Chlorkalk zugesetzt, wobei schon beim 3. bis 6. Tropfen eine grüne Färbung eintritt, worauf bei weiterem Zusatz die bekannte Farbenveränderung in der Flüssigkeit vor sich geht. Nimmt man statt der Chlorkalklösung salpetrige Säure, so fällt die Reaction noch schöner aus. (Trüber Harn muss filtrirt werden.) *(Aus d. Wien. med. Wchschr. durch D. Med. Ztg.)* *P.*

Ueber die wirksamen Bestandtheile des Samens von Nigella sativa. Nach Dr. Paolo Pelacani sind die chemischen Bestandtheile des Schwarzkümmels eine fluorescirende, in Wasser lösliche Substanz und ein ätherisches Oel; ferner zwei von P. dargestellte Alkaloide, das Nigellin und des Connigellin. Der erstere ist eine selbst nicht krystallinische, aber krystallisirende Salze bildende Substanz, während das letztere amorph ist. *(Durch D. Med. Ztg.)* *P.*

Untersuchungen über das chemische und pharmakologische Verhalten der Folia Uvae ursi und des Arbutins im Thierkörper. Nach L. Lewin-Berlin enthalten die Fol. Uvae ursi Tannin, Gallussäure, Urson und das Glycosid Arbutin, in welchem letzteren offenbar nur das wirksame Princip enthalten sein kann, da sogar concentrirte Tanninlösungen bei Blasenkatarrhen wenig Erfolg haben. Das Arbutin zerfällt im menschlichen Organismus in Hydrochinon und Zucker, findet sich aber zum Theil unzersetzt im Harn wieder, während das Hydrochinon denselben, besonders wenn er alkalisch ist, olivengrün bis bräunlichgrün färbt. Da das Hydrochinon antiputride resp. antifermentative Eigenschaften hat, so ist dasselbe jedenfalls das wirksame Princip der Fol. Uvae ursi. Es empfiehlt sich jedoch nicht, dasselbe in den betreffenden Fällen als Medicament zu verabreichen, da die Abspaltung des Hydrochinons im Körper, resp. der Blase selbst den heilenden Einfluss zu haben scheint. L. empfiehlt daher zu verordnen:

Arbutini 1,0
Sacchar. 0,5
M. f. p. disp. tal. dos. x.
oder
Arbutini soluti 5,0 : 100,0
D. S. 2stündl. ein Löffel.

Sollen die Fol. Uvae ursi selbst verwendet werden, so ist zunächst die Dosis zu erhöhen, dann aber auch die Gerbsäure, die in der hohen Gabe nicht vertragen werden würde, zu entfernen, indem das Decoct von 30,0 bis 50,0 gr. Fol. Uvae ursi : 180,0 Colatur, mit Thierkohle geschüttelt und dann filtrirt werden müsste. *(D. med. Ztg. 1883. 29.)* *P.*

Salicylsäure. — Bei der wachsenden Bedeutung der Salicylsäure für häusliche, gewerbliche und hygieinische Zwecke dürfte es für die Leser des Archivs von Interesse sein zu erfahren, dass die Salicylsäure-Fabrik von Dr. F. von Heyden in Dresden ein Brevier über ihre Fabrikate herausgegeben und ihrer Special-Ausstellung auf der Hygieine-Ausstellung in Berlin beigefügt hat. Dasselbe behandelt die grossen Erfolge, welche die Anwendung der Salicylsäure auf dem Gebiete der Chirurgie, der inneren Medicin, der Veterinärpraxis und zu Conservirungszwecken zu verzeichnen hat und theilt in Bezug auf die Conservirung von Nahrungs- und Genussmitteln mit Salicylsäure erprobte Vorschriften mit. Wir empfehlen den Collegen diese kleine sehr beachtenswerthe Schrift, welche den Besuchern der Hygieine-, bez. Salicylsäure-Ausstellung jener Fabrik gratis verabreicht wird. *P.*

Filtrir-Papier. — Ein gutes, schnell und klar filtrirendes Fliesspapier ist für jedes analytische, sowie auch chemische und pharmaceutische Laboratorium von grossem Werthe. Die strebsame Firma Carl Schleicher & Schüll in Düren (Rheinpreussen) ist schon seit Jahren bemüht, nach dieser Richtung hin Ausgezeichnetes zu leisten. Ihre weissen, durchfrorenen Fliesspapiere in verschiedenen Stärken, sowie ihre mit Salzsäure und Flusssäure ausgewaschenen Filter sind in Bezug auf Filtrirgeschwindigkeit und den verhältnissmässig geringen Aschengehalt in der That das Beste, was bisher in dieser Beziehung geleistet worden ist. *P.*

Kaïrin. — Unter diesem Namen ist bekanntlich die salzsaure Verbindung des Oxychinolinmethylhydrürs als Surrogat des Chinins in die Heilkunde eingeführt worden, welche deshalb wohl richtiger als chlorwasserstoffsaures Kaïrinsalz bezeichnet würde, um den Namen Kaïrin für die freie Basis zu reserviren, welche eine ölgleich aussehende Flüssigkeit von geringer Löslichkeit in Wasser darstellt. Die Lösung seiner Salze giebt mit den allgemeinen Alkaloidreagentien Niederschläge.

Ueber das Verhalten der Kaïrinsalze im Organismus macht Ludwig einige, wenn auch noch dürftige Mittheilungen. Nach innerlichem Kaïringebrauche zeigt der Harn stets eine charakteristische grünliche Farbe, welche von hellgrün durch olivengrün bis braungrün variirt. Nur theilweise geht eine eingeführte Kaïrinmenge in

den Harn über, doch konnte aus solchem Harn regelmässig durch Ausschütteln mit Aether nach Zusatz von Alkali hinreichend Kaïrin wieder gewonnen werden, um dessen Identität ausser Zweifel zu stellen. Wird alkalisch gemachter Kaïrin-Harn der Einwirkung der Luft überlassen, so färbt er sich von der Oberfläche aus immer dunkler bis zum tiefen Schwarzbraun, gerade so wie unter gleichen Verhältnissen es eine Kaïrinlösung auch thut.

Zwei Eigenthümlichkeiten scheinen noch besonderer Erwähnung werth: Niemals konnte im Harn eines mit Kaïrin behandelten Kranken Eiweiss nachgewiesen werden und ferner entwickeln sich in einem Kaïrinharn beim Stehenlassen die Bacterien in ungewöhnlich starker Weise, sowohl was deren Zahl als die Kürze der zu ihrem Entstehen erforderlichen Zeit anbelangt. *(Annali di Chim. appl. No. 5. Maggio 1883.)* Dr. *G. V.*

Nachweis freier Schwefelsäure. — Um freie Schwefelsäure im Wein und Essig nachzuweisen, empfiehlt Pollacci, die betreffende Flüssigkeit etwa 1 cm hoch in ein weites Trinkglas zu giessen und an dessen innere Wandung Streifen reinen Fliesspapiers so anzulegen, dass solche noch etwas über die Flüssigkeit hervorragen. Man lässt das so hergerichtete Glas etwa 36 Stunden an einem zugigen, nicht zu kaltem Orte stehen, wo sich dann durch fortwährendes Aufsteigen und Verdunsten des Weines an den Papierstreifen eine nicht unerhebliche Menge freier Schwefelsäure in letzterem concentrirt haben wird. Die Streifen werden in einer Reibschaale möglichst zerkleinert und nach dem Abtrocknen mit wasserfreiem Aether ausgezogen, welcher nur die freie Schwefelsäure aufnimmt, die dann beim Verdunsten des Aethers nach Wasserzusatz in letzterem zurückbleibt und in der gewöhnlichen Weise qualitativ nachgewiesen oder quantitativ bestimmt werden kann. *(Ann. di Chim. appl. No. 6 Giugno 1883.)* Dr. *G. V.*

Electrolyse des Glycerins. — Im Verfolg ihrer Studien über die Oxydation der Alkohole unter dem Einfluss des electrischen Stromes untersuchten Bartoli und Papasogli auch das Glycerin in der angedeuteten Richtung, indem sie als Electroden bald Retortenkohle, bald Graphit oder Platin verwendeten und das Glycerin mit seinem gleichen Volumen 20 procentiger wässriger Schwefelsäure verdünnten. Als Hauptproducte der Electrolyse ergaben sich Acroleïn, Trioxymethylen, Ameisensäure, Glycerinsäure und eine sehr geringe Menge eines glycoseartigen Körpers. Dabei war es bezüglich der Art der entstehenden Verbindungen völlig gleichgiltig, aus welchem der drei oben genannten Materialien die Electroden bestanden, wohl aber wurde hierdurch die Menge der Zersetzungsproducte beeinflusst und denselben Einfluss äusserte auch die Einwirkungsdauer und Intensität des Stromes. Besteht die positive Electrode

aus Graphit oder Platin, so sind die Zersetzungsproducte entschieden reichlicher, als wenn sie durch Retortenkohle gebildet wird, denn in letzterem Falle verbindet sich der electrolytische Sauerstoff vorwiegend mit dem Kohlenstoff des Polendes, um Melogen zu bilden, während bei positiver Graphit- oder Platinelectrode die Hauptmenge des Sauerstoffs sich auf das electronegative Radical des Electrolyts wirft. *(L'Orosi. VI. No. 5. Maggio 1883).* Dr. *G. V.*

Alkaloidgehalt von Extractum Chinae. — Von den in Chinarinde enthaltenen Alkaloiden geht bekanntlich nur ein kleiner Theil in das Extrakt über, das besonders die unter dem Einfluss der Luft allmählich in Chinaroth übergehende Chinagerbsäure enthält. Nach Untersuchungen von B. H. Paul fand sich z. B im Fluidextract der Rinde von der Alkaloidmenge, welche die Rinde nach der Brit. Pharm. enthalten soll, nur der achtzehnte Theil vor, was ihn zu Controlversuchen mit Extrakten aus Rinden mit bekanntem Alkaloidgehalt veranlasste. Nach diesen Versuchen findet sich im kalt bereiteten wässrigen Extrakt aus Calisayarinde nur der vierte, im Extrakt aus einer indischen Rinde nur der siebente Theil der Alkaloidmenge wieder, während der grössere Theil derselben in der Rinde selbst zurückbleibt und ein anderer in dem während des Abdampfens der Extraktbrühe sich bildenden Bodensatze sich vorfindet. Verf. zieht daraus den Schluss, dass bei der Schwerlöslichkeit der mit Chinagerbsäure verbundenen Alkaloide, die etwa den vierten Theil des ganzen Alkaloidgehaltes ausmachen, ein kalt bereitetes Extrakt überhaupt keine rationelle Form ist, während durch Auskochen einer Rinde, die an kaltes Wasser nur $^1/_7$ ihres Alkaloidgehaltes abgiebt, ein Extrakt erhalten wird, das $^1/_4$ der Gesammtmenge der Alkaloide enthält. *(The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 663 p. 737.)* *M.*

Ueber den Einfluss eisenhaltigen Bodens auf die Entwicklung der Pflanzen stellte Griffiths vergleichende Versuche an, in denen er zu dem Schluss kommt, dass Pflanzen in einem Boden, dem Eisenvitriol zugesetzt wurde, das doppelte Gewicht erreichen als Pflanzen auf eisenfreiem Boden und dass ferner die Asche der ersteren erhebliche Eisenmengen enthält, nämlich bei Kohlpflanzen in der Asche des Stengels 3,5, in der der Blätter 12,2 $^0/_0$ Fe^2O^3. In manchen Zellen der Blätter liessen sich monoclinische Krystalle beobachten, die bei mikrochemischer Untersuchung sich als $Fe\,SO^4 + 7\,H^2O$ erwiesen. *(The Pharm. Journ. und Transact. Third Ser. No. 655 pag. 792.)* *M.*

Uranoleat. — Zu der Reihe von bekannten Verbindungen von Metallen mit Oelsäure, die theilweise medicinische Verwendung finden, fügt Walter Gibbons als weiteres das Uraniumoleat

hinzu; dieses kann nicht nach der üblichen Methode durch Einwirkung von Baryumoleat auf das Metallsulfat hergestellt werden, vielmehr bringt man reine Oelsäure direkt mit einem Ueberschuss, etwa der doppelten Menge Uranoxyd zusammen, lässt die an der Luft alterirbare Mischung in einer Wasserstoffatmosphäre stehen, in der sie nach 12 Stunden fest wird, löst nach sechstägigem Stehen in Aether und dekanthirt die Lösung von dem überschüssigen Uranoxyd ab. Das aus der ätherischen Lösung zurückbleibende Uranoleat wird nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol im Vacuum getrocknet. Das Präparat hat die Zusammensetzung $UrO^2 . 2C^{18}H^{33}O^2$ und verändert sich rasch an der Luft, weshalb für etwaigen pharmaceutischen Gebrauch die Herstellung ex tempore vorzuziehen ist durch etwa halbstündiges Erwärmen der Mischung von 1 Th. Oelsäure und 2 Th. Uranoxyd im Wasserbade und sofortiges Mischen mit der gewünschten Menge Mineralfett. *(The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 663 pag. 737.)* ***M.***

Gefärbtes Insektenpulver. — Wie vielfach dem guten Aussehen des Insektenpulvers nachgeholfen wird, geht aus einer Arbeit von W. L. Howie hervor, der in der Hälfte einer grösseren Anzahl Insektenpulverproben fremde Farbstoffe nachgewiesen, chromsaures Blei, Curcuma oder beide zusammen, und zwar waren die rein gelben Pulver sämmtlich gefärbt, während die echten schmutziggrün oder gelblich und unansehnlich sich präsentiren. Den mineralischen Zusatz nachzuweisen, wird 1 gm. des Pulvers eingeäschert; bei echtem Pulver beträgt die Asche höchstens 6—7 Proc. und löst sich in Salzsäure klar auf, bei Gegenwart von Chromgelb beträgt die Asche einen höheren Procentsatz und löst sich schwerer in Salzsäure zu einer grünen Flüssigkeit, die durch Schwefelwasserstoff schwarz gefällt, durch Jodkalium gelb gefärbt und wenn nicht zu sauer, gefällt wird. Die natürlichen Blüthen enthalten ziemlich viel Eisen, was bei der Möglichkeit der Annahme eines Ockerzusatzes zu berücksichtigen ist. Zusatz von organischen Farbstoffen, Curcuma und Gelbholz ändert an Menge und Aussehen der Asche nichts; dagegen wendet Howie in diesem Falle seine zur Untersuchung von Rhabarberpulver empfohlene Methode an, basirend auf dem verschiedenen Verhalten der Farbstoffe gegen Lösungsmittel wie Chloroform. Man bringt von der Probe wenig auf ein Stückchen Filtrirpapier, drückt fest zusammen und lässt auf die Mitte etwas Chloroform tropfen, das das Pulver durchdringt und ringsherum eine gefärbte Zone bildet; nach dem Trocknen wird das Pulver abgeschüttelt und der Fleck weiter geprüft; reines Insektenpulver hinterlässt einen leicht gelblichen Fleck, Curcuma einen dunkleren, der auf Zusatz von Salzsäure und einer Spur Borax sich bräunt. Mit Salpetersäure wird der Fleck von reinem Pulver bläulich grün, mit Schwefelsäure bräunlich und mit Kalilauge etwas dunkler, dagegen der durch Curcuma

erzeugte durch Salpetersäure röthlichbraun, durch Schwefelsäure oder Aetzkali dunkelbraun. Gelbholz giebt an Chloroform nichts ab, dagegen mit Alkohol einen gelben Fleck, der durch Salpetersäure entschieden braun, durch Schwefelsäure oder Aetzkali kaum verändert wird. *(The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 673 pag. 939.)* *M.*

Tinctura ferri citrico-chlorati. — Für dieses Präparat giebt Arthur Stiles folgende Vorschrift:

Rp. Acidi citr. gm. 90
Natr. bicarb. „ 70
Liq. ferr. chlorat. „ 60
Aq. destill. „ 80
Spir. vini 9,1 ad 240 ccm.

Die Citronensäure wird in dem heissen Wasser gelöst, das Natriumbicarbonat nach und nach eingetragen, nach Beendigung der Reaction die Eisenchlorürlösung zugesetzt und schliesslich mit Weingeist auf 240 ccm. ergänzt. Dass man es hierbei nicht mit einer blossen Mischung von Eisenchlorür mit citronensaurem Natrium zu thun hat, vielmehr eine chemische Umsetzung zwischen beiden stattfindet, ist daraus ersichtlich, dass der Zusatz von Weingeist Ausfällung von Chlornatrium zur Folge hat. Das Präparat stellt eine smaragdgrüne Flüssigkeit von 1,20 spec. Gew. vor und besitzt seine Vorzüge in seiner Mischbarkeit mit Rindenauszügen, tonischen Mitteln und Fowler'scher Lösung ohne Fällung oder Farbveränderung, in seinem nicht unangenehmen Geschmack und der Indifferenz gegen die Zähne. Als Dosis werden 10—30 Tropfen angegeben. *(New Remedies. März 1883.)* *M.*

Lösungen von Natrium salicylicum, aus Salicylsäure durch Neutralisation direkt hergestellt, werden rasch dunkel, ein Missstand, dem John C. Martin durch einen Zusatz von wenig Natrium subsulfurosum vorbeugen will. Eine vorräthige Lösung wird darnach hergestellt aus:

Arid. salicyl. 500,0 gm.
Natr. subsulfuros. 3,88 „
Natr. bicarb. 270,0 „
Aq. dest. q. s. ad 2000 ccm.

Die Salicylsäure wird mit Natr. subsulf. gemischt, mit Wasser zur Paste angestossen, das in heissem Wasser gelöste Natr. bicarb. allmählich zugesetzt und das Filtrat auf das gewünschte Volum oder Gewicht ergänzt. Ebenso soll eine dunkle Lösung von Natr. salicyl. durch einige Krystalle Natr. subsulf. wieder aufgehellt werden. *(New Remedies. Vol. XII, No. 5 pag. 135.)* *M.*

Ein neues Alkaloid in Cannabis indica. — Welches von den verschiedenen aus Cannabis indica bis jetzt hergestellten Prin-

cipien hauptsächlich dessen Wirkung bedingt, ist noch immer eine offene Frage, einmal, weil die Menge der gewonnenen reinen Substanzen eine geringe ist, alsdann weil die Wirkung der gefundenen Alkaloide theilweise nicht mit der des Krautes zusammenfällt, wie dies bei dem von Matthew Hay dargestellten, Tetano-Cannabin genannten der Fall ist. Diese Benennung weist zugleich auf die Wirkung des Alkaloides hin, die dieselbe ist, wie von Strychnin, mit dem es jedoch in seinem chemischen Verhalten nicht identisch ist. Das Tetano-Cannabin bildet farblose Nadeln, ist leicht löslich in Wasser und Weingeist, schwieriger in Aether und Chloroform; bei der geringen Ausbeute konnte bis jetzt eine Elementaranalyse des Alkaloides nicht gemacht werden, doch zeigt sein chemisches Verhalten, dass man es mit einem wirklichen Alkaloid zu thun hat. *(The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 675 pag. 998).*

M.

Neue Formeln für Phosphorpillen. — Gerade die grosse Anzahl von Vorschriften für Phosphorpillen zeigt, wie schwer es ist, gute, allen Anforderungen entsprechende Pillen zu erhalten, in denen der Phosphor in feinster Vertheilung, gegen Oxydation geschützt und in einer Masse eingebettet enthalten ist, die im Magen sicher zerfällt oder sich erweicht, die sich leicht verarbeiten lässt und keine zu grossen Pillen liefert. Millhouse giebt dazu folgende neue, im Vergleich mit einer Anzahl anderen erprobte Vorschriften:

Phosphori	5	grains
Natr. benzoinat.	250	„
Calcii phosphor.	205	„
Calcii carbon.	20	„

Das im Wasserbad geschmolzene Fett wird in einem starken trocknen Stöpselglas mit dem Phosphor bis zu dessen Lösung geschüttelt, die Lösung auf die in einem ähnlichen Stöpselglase enthaltene Pulvermischung gegossen und wenn nöthig unter Erwärmen durch Einstellen in heisses Wasser bis zur gleichmässigen Consistenz geschüttelt; eine 3 grain-Pille enthält $^1/_{32}$ grain Phosphor, dessen Gehalt natürlich nach Bedarf geändert werden kann.

Eine andere Vorschrift lautet:

Phosphori	4	grains
Mastic. pulv.	30	„
Paraffini	50	„
Vaselini	66	„
Kaolini	90	„

Paraffin und Vaselin werden zusammengeschmolzen, in einem vorgewärmten Stöpselglas der Phosphor in der Mischung gelöst, bis zum Erkalten geschüttelt und schliesslich im Mörser mit der Mischung von Mastix und Kaolin zur Masse angestossen und diese zweckmässig als solche in Boli von ca. 10 gm. einzeln in Wachspapier ein-

gewickelt, um den oxydirenden Einfluss der Luft möglichst abzuhalten, in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt.

Beim Ueberziehen der Pillen mit Gelatine empfiehlt Millhouse anstatt auf Stecknadeln je eine Pille auf jedes Ende eines dünnen, hufeisenförmig gebogenen Drahtstückchens aufzuspiessen und nach dem Eintauchen in die Gelatinelösung auf Nägel aufgehängt — oder auch auf gespannten Draht oder Faden — zu trocknen, ein kleiner Handgriff, der dem Aufspiessen auf Nadeln vorzuziehen ist. *(The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. 672 pag. 923.)* *M.*

Zur Conservirung von ätherischen Oelen und destillirten, aromatischen Wässern empfiehlt Percy Wells als einfaches Mittel einen Zusatz von etwas Kali hypermanganicum zu dem zur Destillation dienenden Wasser, bis es leicht rosa erscheint. Aeltere verdorbene aromatische Wässer, mit Kaliumpermanganat versetzt und wieder destillirt, sollen ihren ursprünglichen Geruch wieder bekommen, ebenso Oele, deren Destillationswasser man 0,10 — 0,20 g. Permanganat auf 100 g. Oel zusetzt. *(The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 672. pag. 918.)* *M.*

Die unsern Drogen schädlichen Insekten machte sich Will. Edw. Sanders nach längerer Beobachtung der Lebensweise der betreffenden Thiere zum Vorwurf einer der Pharmacieschule in Philadelphia vorgelegten Arbeit, deren Wesentlichstes hier folgt.

Sirodrepa panicea, ein etwa $^1/_8$ Zoll langer, rothbrauner, elliptischer Käfer und dessen etwa doppelt so lange weisse Larve mit braunem Kopf finden sich am häufigsten in den essbaren Drogen, aber auch in Radix Aconiti und Fructus Capsici annui. Ungefähr dieselbe Dimension wie der erstere Käfer besitzt auch Calandra remotopunctata, schwarz mit unter der Loupe erkennbarer feiner Benarbung auf Flügeldecken, Kopf und Schild, dessen Larve besonders in Gerste sich aufhält. Die Vorliebe für Gerste theilt auch Tenebrioides mauritanica, dunkelbraun, $^5/_{16}$ Zoll lang, Kopf und Thorax beinahe die Hälfte der ganzen Länge bildend, mit behaarten Kiefern; ebenso die $^1/_2$ Zoll lange, weisse als Mehlwurm bekannte Larve mit braunem Kopf. Präparirte Mehle, wie Leguminosen u. dgl. erfreuen sich der Gunst von Trebolium ferrogineum, einem $^1/_8$ Zoll langen, unter der Loupe genarbt erscheinenden Käferchens von zäher Lebenskraft, das im Nothfalle auch die Leichen seiner Kameraden nicht verschmäht. In den Blüthen von Anthemis fand sich Silvanus surinamensis von derselben Länge, braun mit Längsstreifen. In den Canthariden wird häufig in erheblicher Anzahl Anthrenus rarius angetroffen, der ausserdem noch in Castoreum vorkommt; die Larve kommt im Juli aus dem Ei, macht den Winter über viele Häutungen durch, bis im Juni die Methamorphose in den Käfer vor sich geht. Die Larve verzehrt die Weichtheile der Canthariden und

erst, wenn nur die harten Flügeldecken und der Thorax übrig sind, macht sie sich hinter die todten und schliesslich hinter die lebenden Gefährten, bei welcher Nahrung sie jedoch weniger gut gedeiht. Die von der britischen Pharmakopoe recipirte Angabe, die Canthariden durch Campher vor dem Insektenfrass zu schützen, hat nur dann Werth, wenn noch keine Larven oder Käfer da sind, die dem Campher zwar ausweichen, womöglich sich aber auch an den Geruch gewöhnen, wenn kein Ausweg bleibt. Wirksam erweist sich dagegen ein oben im Gefäss aufgehängtes Töpfchen mit Chloroform gegen die verschiedenen Insekten. *American Journal of Pharmacie. April 1883.*

M.

Eisenbestimmung mittelst Permanganatlösung in salzsaurer Lösung. — J. Krutwig und A. Cocheteux haben gefunden, dass der nachtheilige Einfluss der Salzsäure bei der Titrirung eisenoxydulhaltiger Lösungen sich nicht geltend macht, wenn man folgende Bedingungen beobachtet:

1) Das Eisenerz in wenig Salzsäure lösen;
2) in der Salzsäurelösung mittelst Zink reduziren;
3) der Salzsäure die doppelte Menge H^2SO^4 hinzuzufügen;
4) die Lösung auf ca. 300 ccm zu verdünnen;
5) zur Titration eine verdünnte Permanganatlösung zu gebrauchen.

(Ber. d. d. Chem. Ges. 16, 1534). *C. J.*

Ueber kaukasischen Ozokerit berichten F. Beilstein und E. Wiegand. — Der Ozokerit findet sich in grosser Menge auf der Insel Tscheleken im kaspischen Meere. Das Rohmaterial war eine braunschwarze klebrige Masse, welche sich bis auf einen unbedeutenden Rückstand leicht in kochendem Benzol löste. Uebergiesst man das Rohmaterial in hohen Cylindern mit Aether und schüttelt gut um, so geht in die Aether-Lösung alles Oel und der meiste Farbstoff über. Das rückständige harte Material wurde mit Essigäther ausgekocht und das nun sich ausscheidende Paraffin durch mehrmaliges Lösen in kochendem Benzol, Entfärbung mit Thierkohle und Ausfällung mit absolutem Alkohol in blendend weissen, glänzenden Krystallen erhalten. Die Verf. nennen es Leken, um an seine Herkunft zu erinnern; es schmilzt bei 79° und hat 0,9391 spec. Gewicht.

Das Leken bildet weitaus das Hauptprodukt aus dem kaukas. Ozokerit und, da es leicht rein zu erhalten ist und einen hohen Schmelzpunkt hat, dürfte der Ozokerit ein hervorragendes Material zur Gewinnung von Ceresin u. s. w. bieten.

Die Analyse ergab C 85,23 und H. 14,72 Proc. resp. 85,1 und 14,57 Proc.; sie lässt nicht entscheiden zwischen den Formeln C^nH^{2n} und C^nH^{2n+2}.

Die kleine Menge Oel, welche sich durch Aether dem Ozokerit entziehen liess, gab C 86,13 und H 13,70 Proc., hatte bei 18,50° 0,845 spec. Gewicht und schied bei —18° feste Kohlenwasserstoffe aus. *(Ber. d. d. chem. Ges. 16, 1547.)* *C. J.*

Zur Prüfung der Fette. — Nach K. Zulkowsky ist die von ihm verbesserte Hauramann'sche Methode vorzüglich geeignet zur Prüfung eines Gemenges von Neutralfetten und Fettsäuren. Dieselbe beruht darauf, dass eine Fettsäure in alkoholischer Lösung durch Zusatz einer alkohol. Kalilösung augenblicklich verseift wird, während dies bei einem Neutralfett erst durch anhaltendes Kochen erfolgt. Wenn man also die alkoholische Lösung von Fettsäuren und Neutralfetten mit Phenolphtaleïn versetzt und mit Aetzkali titrirt, so verschwindet die Rothfärbung augenblicklich, so lange noch freie Fettsäuren da sind. Sind diese abgesättigt, so wird die Flüssigkeit roth.

Man setzt hierauf Kalilösung im Ueberschuss hinzu, kocht eine halbe Stunde lang, titrirt nach der Verseifung des Neutralfettes mit Normalsalzsäure zurück und erhält aus der Differenz die nöthige Menge Normalkali. Diese Methode giebt nach Zulkowsky sehr gute Resultate; besonders auch:

1) Ist man im Stande, das Aequivalent eines Fettes zu ermitteln, d. h. die Menge, welche durch ein Aeq. KHO verseift wird.

2) Kann man den „Glyceringehalt" (theoretische Glycerinausbeute) der Fette direkt und auf die einfachste Art bestimmen. Bei der Titrirung eines Neutralfettes findet folgender Prozess statt.

$$\underset{\text{Neutralfett}}{C^3H^5(O\,.\,C^nH^{2n-1}O)^3} + 3\,KHO = \underset{\text{Glycerin}}{C^3H^8O^3}$$
$$\underset{\text{Fettsaures Kalium.}}{+\,3\,(C^nH^{2n-1}O\,.\,OK).}$$

Nach dieser Gleichung werden für je 1 l Normalkali $^1/_3$ Aeq. = 30,657 g Glycerin abgespalten; es entspricht demnach 1 ccm Kali 0,030667 g Glycerin.

3) Hat man den Glyceringehalt festgestellt, so ergiebt sich von selbst die theoretische Ausbette an Fettsäuren. Man kann sich die Triglyceride zerlegt denken:

$$C^3H^5(O\,.\,C^nH^{2n-1}O^3) = \underset{\text{Glycerinrest}}{C^3H^2} + \underset{\text{Fettsäuren}}{3\,C^nH^{2n}O^2}$$

Vergleicht man diese Gleichung mit der vorigen, so entspricht 1 C Normalkali 12,667 g C^3H^2, 1 ccm = 0,012667 g. Hat man x ccm Normalkali verbraucht, so ist das Gewicht des Glycerinrestes $G = x \times 0{,}012667$ g.

Sind F Gramm Neutralfett in Untersuchung genommen, so ist F - G der „Fettsäuregehalt". *(Ber. d. d. Chem. Ges. 16, 1140).* *C. J.*

Kupfersulfid im Colloïdalzustande. — Nach W. Spring löst sich CuS sehr leicht und reichlich in reinem Wasser, wenn

man folgendermaassen verfährt. Eine verdünnte Lösung von Kupfersulfat in Ammoniak wird so lange mit H^2S behandelt, bis alles Cu als CuS herausgefallen ist, der Niederschlag wird dann mit Schwefelwasserstoffwasser durch Decantiren während einiger Wochen gewaschen. Sobald im Waschwasser keine merkliche Quantität Ammoniumsulfat oder -sulfhydrat mehr vorhanden ist, geht das Sulfid allmählich in Lösung und schliesslich gelangt man zu einer ganz schwarzen Flüssigkeit, die eine kleine Fluorescenz in's Grüne zeigt. Dieselbe filtrirt gut, hat in 2 cm dicker Schicht eine braune Farbe und verträgt das Sieden ohne Zersetzung. Geringe Mengen Salzlösung bringen sie zum raschen Gerrinnen, besonders in der Wärme.

Spring theilt ferner mit, dass das reine trockene Kupfersulfid nicht eine schwarze, sondern eine dunkelgrüne Farbe besitzt; beim Comprimiren unter 6500 at schweisst es zu Blöcken, die einen tiefblauen, metallischen Glanz haben. *(Ber. d. d. chem. Ges. 16, 1142.)* C. J.

Ueber einige Weinbestandtheile. — Angeregt durch die bekannte Polemik zwischen Liebermann und Wartha über den Nachweis von schwefliger Säure im Wein, stellte sich S. Kiticsán die Aufgabe zu untersuchen:

1) Ob das Weindestillat thatsächlich nachweisbare Mengen Ammoniak enthalte?

2) Ob im Weindestillat Ameisensäure nachzuweisen ist?

3) Ob aus Weindestillaten mittelst $AgNO^3$ wirklich ein organischer Körper in Form eines weissen Niederschlages gefällt werden kann und ob daher die von Liebermann vertretene Ansicht begründet ist, dass die von Wartha empfohlene Methode des Nachweises der schwefligen Säure im Wein keine genügende Sicherheit bietet?

Aus einer grossen Reihe von Versuchen des Verf. ergeben sich folgende Resultate:

1) In allen von K. untersuchten Weinen war Ammoniak in quantitativ bestimmbarer Menge vorhanden, und zwar von 0,0057 bis 0,0339 Procent.

2) In manchen Weindestillaten liess sich Ameisensäure nachweisen.

3) Die Wartha'sche Methode zum Nachweis der schwefl. Säure im Wein bietet keine genügende Sicherheit, da man nicht nur Weine findet, deren Destillate, wiewohl absolut frei von schwefliger Säure, trotzdem mit $AgNO^3$ weisse Niederschläge geben, sondern auch weil diese Niederschläge selbst in schwefligsäurehaltigen Weinen organische Silberverbindungen enthalten. Verf. konnte nämlich unzweifelhaft nachweisen, dass der Niederschlag, welcher durch $AgNO^3$

selbst in schwefligsäurehaltigen Destillaten entsteht, auch zum Theil die Silberverbindung eines organischen Körpers enthält.

Er überzeugte sich auch davon, dass organische Säuren sowie Essigsäure oder Ameisensäure in alkohol. Lösung bei Gegenwart einer Spur von Ammoniak aber bei immer noch stark saurer Reaction der Flüssigkeit mit $Ag NO^3$ dichte, weisse Niederschläge geben. *(D. Chem. Ges. Ber. 16, 1179.)* C. J.

Zur Kenntniss der Goldverbindungen. — Einer umfangreichen Arbeit P. Schottländer's entnehme ich nachstehende Daten.

Chlorwasserstoffgoldchlorid hat die Zusammensetzung $AuHCl^4 + 3H^2O$; das Monoxydhydrat $Au^2O^2(OH)^2 . [3 Au^2O^2 . 2H^2O]$ wird durch Salzsäure in Gold und sich lösendes Trioxyd zerlegt.

Drei schwefelsaure Salze konnte Sch. rein erhalten: das saure Aurylsulfat $AuO . HSO^4$, das Kaliumgoldtrioydsulfat $KAu^{III}(SO^4)^2$ und das Goldmonoxydsulfat $Au^{II}SO^4$.

Ersteres bildet ein kryst. canariengelbes Pulver; das zweite gleicht ihm in seinem Aeussern und bildet ein hellgelbes, fein krystallinisches Salz, welches bei der mikroskopischen Untersuchung in kleinen dünnen Blättchen erscheint. Das Goldmonoxydsulfat entsteht in Gestalt kleiner rother Prismen, wenn man Aurylsulfatlösung möglichst rasch eindampft.

Bisher nahm man das Gold als dreiwerthiges Element an, abgesehen von den wenigen Verbindungen, in denen es entschieden einwerthig auftritt. Im Goldmonoxydsulfat tritt es aber unbedingt zweiwerthig auf, ebenso im Monosulfid AuS und in $AuCl^2$ und $AuBr^2$, die gleichfalls dargestellt wurden. *(Liebigs Ann. Chem. 217, 312.)* C. J.

Ein neues Product der langsamen Verbrennung des Aethyläthers. — Lässt man Aetherdampf mit Luft gemengt über schwach glühendes Platin streichen, so entsteht die sogenannte Lampensäure, ein Gemenge verschiedener Substanzen, worunter Ameisensäure, Methylaldehyd, Essigsäure, Aethylaldehyd und Acetal nachgewiesen sind.

Legler erhielt aus 200 ccm Aether ppt. 30 ccm. einer wasserhellen Condensationsflüssigkeit, aus welcher im kühl gehaltenen Exsiccator ein neuer Körper in rhombischen Prismen krystallisirte. Nach der Elementaranalyse hat derselbe die Zusammensetzung $C^{11}H^{33}O^3$ und zeigt die Lösung des Körpers beim Versetzen mit Ammoniak nach dem Ansäuern ganz die Reactionen des Wasserstoffsuperoxydes. Eine nähere Untersuchung des betr. Körpers wird Legler noch vornehmen. *(Liebig's Ann. Chem. 217, 381.)* C. J.

Ueber die Aenderungen der Dimensionen der magnetischen Metalle durch die Magnetisirung. — Nach A. Gray wächst der Magnetismus einer temporär magnetisirten Eisenstange bei

der Dehnung bis zu einem von Villari zuerst beobachteten, kritischen Puncte und nimmt bei der Entfernung der dehnenden Kraft wieder ab. Oberhalb des kritischen Punctes kehrt sich die Erscheinung um.

Bei transversaler Dehnung nimmt die temporäre Magnetisirung ab und kehrt bei Aufhebung der Dehnung wieder zurück. Umgekehrt vermehrt longitudinale Magnetisirung die Länge eines Eisenstabes und vermindert seine transversalen Dimensionen. *(Beibl. Ann. Phys. Chem. 7, 313.)* *C. J.*

Ein Phänomen der Molecularmechanik. — Bestreut man nach A. Trève Elfenbeinkugeln, welche in gerader Linie hintereinander aufgehängt sind, mit Feilspänen und lässt die erste gegen die übrigen fallen, so werden von den Zwischenkugeln die Späne auf der Hälfte abgeschleudert, welche der stossenden Kugel abgewendet ist. Von der letzten Kugel dagegen, die sich von den übrigen trennt, werden die Späne auf der andern Seite abgeschleudert.

Der Verfasser hält diese Erscheinung für eine mechanische Wirkung des intermolekularen Aethers. *(Beibl. Ann. Phys. 7, 228.)* *C. J.*

Phenylamidopropionsäure, Amidovaleriansäure und andere stickstoffhaltige Bestandtheile der Keimlinge von Lupinus luteus. — Aus einer ausführlichen Arbeit von Schulze und Barbieri ergiebt sich, dass die Axenorgane der Lupinenkeimlinge nach 2—3 wöchentlicher Dauer der Keimung ausserordentlich viel Asparagin enthalten, daneben nicht ganz unbeträchtliche Mengen von Phenylamidopropionsäure und Amidovaleriansäure. Leucin und Tryosin sind anscheinend auch in geringer Menge vorhanden, konnten aber nicht bestimmt nachgewiesen werden. Die Cotyledonen enthalten viel weniger Asparagin, als die Axenorgane; Amidosäuren (hauptsächlich Leucin?) liessen sich aus ihnen nur in sehr geringer Menge gewinnen. Peptone finden sich in den verschiedenen Theilen der Keimlinge vor, aber nur in sehr geringer Menge. *(Journ. pract. Chem. N. F. 27, 337.)* *C. J.*

Verbindungen des Chinolins mit Phenolen. — Phenol und Chinolin in entsprechenden Mengenverhältnissen zusammengebracht liefern unter nicht unbedeutender Temperaturerhöhung eine klare Flüssigkeit, aus der sich jedoch eine bestimmte Verbindung nicht abscheiden lässt. Dagegen liefern nach Apoth. K. Koch Chinolin (2 mol.) und Resorcin (1 mol.) durch Zusammenschmelzen auf dem Wasserbade eine krystallinischen Masse, die durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol leicht zu reinigen ist. Das so erhaltene Chinolinresorcin $C^{24}H^{20}N^{2}O^{2}$ besitzt einen bitteren, etwas kratzenden Geschmack, ist in kaltem Wasser wenig, in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich.

Analog wurde das Hydrochinonchinolin dargestellt, welches dieselbe Zusammensetzung und im wesentlichen dieselben Eigenschaften zeigt. Beide zeichnen sich durch hervorragende antiseptische, sowie auch durch antipyretische Eigenschaften aus. *(Ber. d. d. chem. Ges. 16, 885.)* *C. J.*

Umwandlung von Stärke in Pflanzen bei niedriger Temperatur in Zucker. — Müller-Thurgau erklärt die Annahme, dass die Kartoffeln durch das Gefrieren zuckerhaltig werden, für irrig, denn wenn man die Kartoffeln einer niederen Temperatur aussetzt, so entwickelt sich in ihnen auch Zucker, ohne dass ein Gefrieren stattfindet. Lässt man Kartoffeln plötzlich gefrieren, so bildet sich in ihnen kein Zucker, dies geschieht vielmehr nur, wenn das Gefrieren langsam erfolgt. Erhält man Kartoffeln während 15 Tagen in einer Temperatur von nur — 1 und — 2°, so bilden sich in ihnen 2% Zucker. Lässt man sie nachher gefrieren, so vermehrt sich die Zuckermenge nicht. Gleichzeitig erfolgen in den Stärkezellen der Pflanzen die Umwandlung der Stärke in Glykose und die Einwirkung des Protoplasma auf die Glykose. Bei niederer Temperatur dauert die chemische Umwandlung der Stärke in Glykose noch fort, aber die Lebensthätigkeit des Protoplasma ist verlangsamt, die Respiration ist bei ihm angehalten und oxydirt es keinen Zucker mehr. Die Zelle erzeugt mehr Zucker, als sie verbraucht, er muss sich also ansammeln. Gegenwart von viel Wasser in den Kartoffeln begünstigt die Zuckerbildung und lässt sich zugleich mit ihr das Verschwinden von Stärke constatiren. Verf. fand, dass bei diesen Temperaturen nahe bei 0° nicht allein die langsame Verbrennung des Zuckers sich vermindert, sondern dass ausserdem mehr Stärkemehl in Glykose verwandelt wird; es giebt hier ein Ferment, ähnlich der Diastase, welches durch die Kälte in der Pflanze angehäuft wird und dessen Einwirkung dann viel energischer wird. Der Zucker, welcher sich nahe bei 0° in Kartoffeln ansammelt, verschwindet mit der Temperatur. Kartoffeln, die während 32 Tagen bei 0° sich mit 2,5% Zucker beladen hatten, enthielten davon nur noch 0,4% nach einem sechstägigen Aufenthalt in einer Temperatur von 20°. Bei Kartoffeln, die bereits Zucker enthalten, zeigt sich, wenn sie in eine Temperatur von 2° gebracht werden, eine viel energischere Respiration, wie bei denen, die noch keinen Zucker enthalten. Man fand dieselben Verschiedenheiten bei stärkmehlhaltigen Blättern. In Zukunft wird man daher bei den Untersuchungen über die Respiration, die Temperatur berücksichtigen müssen, die vor dem Versuche herrschte. *(Journal de Pharmacie et de Chimie, Série 5, Tome 7, pag. 508; Annales agronom.)* *C. Kr.*

Einwirkung gewisser Metalle auf Oele. — A. Livache wurde durch die von Chevreul bewiesene Thatsache, dass Metalle

unter gewissen Umständen einen bedeutenden Einfluss auf die Oxydation von Oelen z. B. Leinöl ausüben, das sehr schnell trocknet, wenn man es auf der Oberfläche einer Bleiplatte ausbreitet, zu Versuchen darüber veranlasst, ob die Metalle nicht eine viel stärkere Wirksamkeit erlangen, wenn sie fein vertheilt angewendet würden. Er untersuchte Blei, Kupfer und Zinn in dieser Richtung und fand, dass Blei von ihnen am kräftigsten wirkt. Das verwandte Blei wurde durch Fällung mit Zinkstreifen aus einer Salzlösung erhalten. Mengt man Oel mit dem so präcipitirten Blei und setzt es dann der Luft aus, so zeigt sich sehr bald eine Gewichtszunahme, die um so grösser ist, je trocknender das verwandte Oel ist. So erreicht, wenn z. B. mit rohem Leinöl operirt wird, die Gewichtszunahme ihr Maximum nach 36 Stunden, während dasselbe Oel einfach der Luft ausgesetzt, erst nach mehreren Monaten dies Maximum erreicht hatte. Gleichzeitig bildet sich ein festes und elastisches Product, analog jenem, das man erhält, wenn man gekochtes Leinöl der Luft aussetzt. Bei den nicht trocknenden Oelen erfolgt die viel geringere Gewichtszunahme erst viel später vollständig. Vorstehender Versuch zeigt mit verschiedenen Oelen angestellt, dass, Baumwollsamenöl ausgenommen, die Zunahmen an Gewicht genau jenen proportional sind, welche man bei den Fettsäuren derselben Oele beobachtet, wenn man sie mehrere Monate lang der Luft aussetzt. In nachfolgender Zusammenstellung finden sich nach Procenten die vom Verf. erlangten Resultate.

Mit präcipitirtem Blei dem Versuche unterworfen:	Maximum der Gewichtszunahme.		Gewichtszunahme der Fettsäuren nach Einwirkung der Luft während 8 Monaten.
	Nach 2 Tagen	Nach 7 Tagen	
Leinöl	14,3	„	11
Wallnussöl	7,9	„	6
Mohnöl	6,8	„	3,7
Baumwollsamenöl . .	5,9	„	0,8
Bucheckeröl	4,3	„	2,6
Winterrapsöl	0,0	2,9	2,6
Sesamöl	0,0	2,4	2,0
Erdnussöl	0,0	1,8	1,3
Sommerrapsöl . . .	0,0	2,9	0,9
Olivenöl	0,0	1,7	0,7

Baumwollsamenöl, das eigentlich zu den trocknenden Oelen gehört, zeigt allein eine Anomalie: die Fettsäuren, welche es liefert, erfahren eine sehr geringe Gewichtsvermehrung. Dies ist zweifellos der Grund, weshalb es in der Industrie als trocknendes und als

nichttrocknendes Oel, bald dem Leinöl, bald dem Olivenöl zugemengt wird. Die directe Einwirkung des Metalls und nicht die Luft bewirkt die Umwandlung, in Folge der das Oel an Gewicht zunehmen und seine physische Beschaffenheit zu ändern vermag, indem es sich oxydirt. Bringt man rohes Leinöl mit einer kleinen Menge präcipitirtem Blei unter Luftabschluss zusammen und schüttelt bisweilen um, so nimmt das Oel bald eine röthliche Färbung an; setzt man es nun in dünner Schicht auf einer Glastafel der Luft aus, so entfärbt es sich und trocknet ebenso schnell wie gekochtes Leinöl, eine gleichgrosse Gewichtszunahme zeigend. Der Contact mit dem Blei bei Luftabschluss theilte also dem Oel die Eigenschaft mit, sehr schnell Sauerstoff zu absorbiren. Cloez zeigte, dass bei der Oxydation der Oele das Glycerin immer gänzlich verschwindet. Verf. nimmt nun an, dass die Einwirkung des Bleipräcipitates eine analog modificirende auf das Glycerin des Oeles ist. Andre präcipitirte Metalle, wie Kupfer und Zinn vermehrten nur schwach das Trockenvermögen der Oele. Verf. glaubt, die Einwirkung des präcipitirten Bleis auf die Oele lasse sich mit Vortheil benutzen, um die trocknenden Oele (von Lein, Wallnüssen, Bucheln, Mohn und Baumwollsamen) rasch von den nicht trocknenden zu unterscheiden, sowie um einen etwaigen Zusatz von Baumwollsamenöl zu Lein- oder Olivenöl zu entdecken. Auch liesse sich das Kochen der Oele durch eine Circulation ersetzen, die kalt und bei Luftzutritt das Oel über Eisen- oder Zinktafeln leitete, auf deren Oberfläche präcipitirtes metallisches Blei sich befände. Die so erhaltenen Oele würden immer weniger gefärbt erscheinen und eine grosse Flüssigkeit bewahren, während man zugleich die üblen Gerüche und die Feuersgefahr vermeiden könnte, welche das gegenwärtige Verfahren mit sich bringt. *(Journal de Pharmacie et de Chimie, Série 5, Tome 7, pag. 334; Ac. d. Sc., 96, 260, 1883.)* *C. Kr.*

Ueber das Festwerden des Gypses. — Nach Le Châtelier wird der Gyps fest in Folge von zwei gleichzeitigen, aber verschiedenen Vorgängen. Einestheils lösen sich die Theilchen des wasserfreien Calciumsulfates mit Wasser angefeuchtet auf, indem sie zu Hydrat werden und bilden so eine übersättigte Lösung; andrerseits lässt diese übersättigte Lösung zu gleicher Zeit von verschiedenen Seiten Krystalle von Calciumsulfathydrat sich absetzen. Diese nehmen an Volum zu, wie alle Krystalle die sich langsam aus einer Salzlösung absetzen. Die Krystallisation dauert so lange fort, als wasserfreies Salz noch ungelöst übrig ist, um die Uebersättigung der Flüssigkeit zu erhalten. Dies erklärt leicht viele Eigenthümlichkeiten bei Herstellung und Anwendung des Gypses.

Die Temperatur von 140°, welche als die beste zum Brennen des Gypses gefunden worden ist, reicht doch in der Praxis zu einer vollständigen Entfernung des Hydratwassers nicht aus, was für das

Festwerden nachtheilig ist. Nach Versuchen von Marignac giebt jedoch gerade der bei 140° gebrannte Gyps die am stärksten übersättigten Lösungen und in Folge dessen, trotz einer unvollständigen Entziehung des Hydratwassers, die besten Resultate in der Praxis. Das Hinzufügen einer kleinen Menge Schwefelsäure oder Chlornatrium zu dem Wasser, das zum Anfeuchten des Gypses dient, begünstigt dessen Festwerden. Beide vermehren thatsächlich das Verhältniss des Calciumsulfates, das in übersättigter Lösung bestehen kann. Sie veranlassen die Bildung von Calciumbisulfat und Chlorcalcium, deren Verhältniss durch die allgemeinen Gesetze des chemischen Gleichgewichtes bestimmt sind. Die Vermehrung der gelösten Menge von Calciumsulfat durch Uebersättigung hat nothwendigerweise die Bildung einer viel grösseren Menge dieser löslichen Salze zur Folge. Diese erzeugen sodann wieder entsprechend grosse Mengen von Calciumsulfat. *(Journal de Pharmacie et de Chemie Série 5, Tome 7, pag. 523; Ac. de sc., 96, 715, 1883.)* *C. Kr.*

Ueber die Kohlenwasserstoffe im Torf. — Da bei der gewöhnlichen trocknen Destillation, die im Torfe vorherbestehenden Producte fast vollständig zerstört werden, so destillirte E. Durin bei seinen Versuchen den Torf bei niederer Temperatur, in luftleerem Raume mit einem überhitzten Dampfstrome. Dieses Destillationsverfahren wurde von ihm bei verschiedenen Kohlenwasserstoffen angewandt; er konnte ohne jede Zersetzung solche Producte destilliren, wie die schweren paraffinhaltigen Oele des Petroleums (Destillationsrückstand) und daraus das Paraffin vollkommen weiss und die schweren Oele ohne merkliche Abscheidung von Coaks gewinnen, während durch die Destillation über freiem Feuer dieselben Rückstände nur ungefähr 50 % Zersetzungsproducte, sowie 50 % Coaks und Gas gaben. Er theilte auch mit, dass die weissen Producte von paraffinartigem Aussehen, die aus Torf gewonnen werden können, nicht, wie man glaubte, wirkliches Paraffin, sondern Producte mit den Reactionen von Fettsäuren sind. Dumas hatte bereits letztere Ansicht ausgesprochen und vermuthet, dass diese Fettsäuren in den Moosarten vielleicht vorherbeständen, die durch ihre Zersetzung die Torfmoore bildeten. Verf. verschaffte sich solche Moosarten in frischem und gesundem Zustande; seine Untersuchungen bestätigten die Vermuthungen von Dumas. Er fand nämlich, dass diese getrockneten Moose mit Aether 2,10 % wachsartiges Extract gaben, welches die Hauptreactionen der Fettsäuren des Torfes besitzt. Es ist desshalb wahrscheinlich, dass die vorher im Torf bestehenden Producte nicht Kohlenwasserstoffe sind, die erst während der Periode der Pflanzenzersetzung sich bildeten, sondern dass sie in den Moosarten bereits existirten, die zur Bildung der Torfmoore beitrugen. Die Elementaranalyse der weissen Fettsäuren, die aus Torf durch Destillation im luftleeren Raume und mit einem Strome von über-

hitztem Dampf erhalten wurden, ergab die empirische Formel: $C^{47}H^{94}O^{2}$. Aber diese Formel kann noch nicht als definitiv betrachtet werden, weil es nicht sicher ist, ob diese Fettsäuren nicht eine gewisse, von Zersetzungen während der Destillation herrührende, Menge Paraffin enthalten. *(Journal de Pharmacie et de Chimie, Série 5, Tome 7, pag. 532; Ac. des Sc., 96, 652, 1883.)* *C. Kr.*

Untersuchungen über den Durchgang alkoholhaltiger Flüssigkeiten durch poröse Körper hat H. Gal unter gleichzeitiger Beobachtung des Feuchtigkeitsgehaltes der umgebenden Luft, der Temperatur und des Druckes angestellt. Ebenso prüfte er das Verhalten dieser Flüssigkeiten, wenn die Membrane ausschliesslich mit ihnen oder mit ihrem Dampfe in Contact war und schliesslich wurde der Einfluss der Natur der Membrane (Goldschlägerhäutchen, Blase oder Pergament) untersucht. Verf. fand, dass eine alkoholhaltige Flüssigkeit im Contact mit einer Membrane statt sich zu concentriren, wie dies Sömmering mittheilte und man allgemein lehrt, bestrebt ist, ihren Gehalt zu vermindern und dass das Gleiche von ihrem Dampfe gilt. Diese Erscheinung erklärt sich hinlänglich aus der Verschiedenheit der Dichtigkeit der Alkohol- und Wasserdämpfe und daraus, dass bei allen Temperaturen ein bedeutender Unterschied zwischen den Expansionskräften der Wasser- und Alkoholdämpfe besteht und der Alkohol in der Luft keine Spur seines Dampfes antrifft, während Wasser eine bereits mehr oder mindergesättigte Atmosphäre vorfindet. Verf. fand, dass bei einem Temperaturwechsel von — 10 bis + 50° nur die Schnelligkeit des Phänomens sich änderte, es selbst aber unverändert blieb. Der Gehalt der Flüssigkeit veränderte sich immer und zwar um so schneller, je feuchter die umgebende Luft war. Eine Vermehrung des Alkoholgehaltes trat nur dann ein, wenn die betreffenden Apparate in ein Medium gebracht wurden, wo der Wasserdampf durch gebrannten Kalk absorbirt worden war. Die Natur der Membrane bewirkte nur einen Unterschied in der Schnelligkeit der Erscheinung. Bei Goldschlägerhäutchen zeigte sie sich am schnellsten, bei Blasen war sie weniger rasch und bei Pergament am langsamsten. *(Bulletin de la Société chimique de Paris. Tome 39, No. 8, pag. 393.)* *C. Kr.*

Blaue Milch. — J. Reiset beobachtete auf seiner Meierei in der Normandie diese Veränderung der Milch, die nach einem Ausbleiben von 17 Jahren 1877, 78, 79 und 81 mehr oder minder oft und lang sich zeigte. Es bilden sich hierbei, meist nach 36stündigem Stehen der Milch an der Luft, blaue Flecken auf der Oberfläche des Rahmes, die wachsen und immer zahlreicher werden und ebenso intensiv gefärbt erscheinen, wie Indigo oder Berliner Blau. Die von solcher Milch gewonnene Butter riecht stark nach Buttersäure, ist grünlich gefärbt und unverkäuflich. In einigen Theilen

Frankreichs tritt die Plage öfter auf, dauert verschieden lang und kehrt unvermuthet wieder, so dass das Landvolk Hexerei für ihre Ursache hält. Reiset constatirte, dass diese blaugefärbten Flecke von einer Mycodermaart herrühren, die fähig ist durch Einsäung sich zu entwickeln und weiter zu verbreiten; er fand ausserdem, dass überall, wo diese Pilzbildung entstand, die Milch eine saure Reaction zeigte. Die Sporen des Pilzes finden sich in den Gefässen, Leintüchern und Bürsten, die man in den Milchwirthschaften gebraucht. Die Verbreitung des Pilzes ist unter guten Bedingungen und in einem geeigneten Mittel unbegrenzt. Reiset überzeugte sich, nach vielen Versuchen, dass diese Verbreitung sich hemmen lässt, wenn man Eisessig in sehr geringer Menge der Milch zusetzt, so dass dieselbe nicht gerinnt. Dasselbe Resultat kann man jedoch einfacher erreichen, wenn man Leintücher und Bürsten nicht anwendet und die zur Aufnahme der Milch bestimmten Gefässe und Schüsseln 5 Minuten lang in siedendes Wasser eintaucht. *(Bulletin commercial de l'Union pharmaceutique 11. Année No. 3 pag. 134).* *C. Kr.*

C. Bücherschau.

Synopsis der Pharmaceutischen Botanik als Repetitorium und Nachschlagebuch mit pharmacognostischer Berücksichtigung aller vegetabilischen Droguen der Pharmacop. German. Editio altera von J. Herz, Apotheker. Ellwangen. Verlag von J. Hesse.

Verfasser hat sich in vorliegendem, 216 Seiten fassendem Buche die Aufgabe gestellt, Pharmaceuten, Mediziner und Droguisten in den Stand zu setzen, sich schnell über ältere, obsolete, wie auch über neu in die Medizin und die Technik eingeführte Droguen, deren Abstammung, Vaterland und systematische Stellung zu informiren. Zu diesem Behufe hat er aus den anerkannt besten grösseren pharmacognostischen Werken und den in Fachjournalen zerstreut niedergelegten Aufsätzen das Material ausgezogen, geordnet und übersichtlich zusammengestellt. Er ist dabei im Wesentlichen dem System von Endlicher gefolgt und hat den betreffenden Abtheilungen und Unterabtheilungen eine scharfe Charakteristik beigegeben. Neben den Gattungsnamen finden wir Klasse und Ordnung im Linnéschen System, in Klammern etwaige Synonyma, dann folgt die Angabe über Vaterland der Stammpflanze, welcher Theil davon im Gebrauch, und bei den wichtigeren Droguen sind die einzelnen Bestandtheile aufgeführt. Wo Verwechslungen mit anderen Pflanzen und Pflanzentheilen vorkommen können, ist darauf aufmerksam gemacht und auf die Unterscheidungsmerkmale hingewiesen. Das alphabetische Register — pag. 161 — 210 — giebt Zeugniss von dem reichen Inhalt und der Vollständigkeit. Dass Verfasser auch die für die Technik und Landwirthschaft wichtigsten Rohstoffe berücksichtigt hat, erhöht den Werth des Buches und die Angabe der allgemein kultivirten Zierpflanzen ist insofern gerechtfertigt, als manche derselben Familie angehören, die uns ausländische Droguen liefern und so die Bekanntschaft mit diesen vermitteln. Von den beigegebenen 3 Tafeln giebt die erstere eine systematische Uebersicht der pharmaceutisch wichtigen Pflanzenfamilien, auf der zweiten sind die sämmtlichen vegetabili-

schen Droguen der Pharmacop. German. Editio altera nach dem natürlichen, auf der letzten nach dem Linné'schen System zusammengestellt.

Das vorliegende Buch verdient somit den jüngeren Pharmaceuten als sehr geeignetes Repetitorium vor und nach dem Examen empfohlen zu werden, es hat aber auch Werth für alle Apotheker etc., insofern diese wohl öfter in die Lage kommen, über alte, längstvergessene, aber wieder neu hervorgeholte Droguen Auskunft zu geben

Jena. Dr. *Bertram.*

Chemisch-technisches Repertorium. Uebersichtlich geordnete Mittheilungen der neuesten Erfindungen, Fortschritte und Verbesserungen auf dem Gebiete der technischen und industriellen Chemie mit Hinweis auf Maschinen, Apparate und Litteratur. Herausgegeben von Dr. Emil Jacobson. 1882. Erstes Halbjahr, zweite Hälfte. Berlin 1883. R. Gärtner's Verlags-Buchhandlung.

Auf dieses beliebte und durch die veränderte Art des Erscheinens um vieles brauchbarer gewordene Repertorium ist im Archiv schon öfter empfehlend hingewiesen worden.

Dresden. *G. Hofmann.*

Handbuch der gesammten Arzneimittellehre von Dr. Th. Husemann. Berlin. Verlag von Jul. Springer.

Mit dem Erscheinen der zweiten Auflage der Deutschen Pharmacopoe hat der gelehrte und um die pharmaceutische Wissenschaft hochverdiente Herr Verfasser auch eine neue Ausgabe seines Handbuches der Arzneimittellehre erscheinen lassen und dabei alle in den letzten Jahren auf dem ausgedehnten Gebiete der Pharmacognosie, der pharmac. Chemie, der Pharmacodynamik und Therapeutik gewordenen Entdeckungen in Berücksichtigung gezogen. Gleich der ersten Auflage schliesst sich die zweite genau der Editio altera der Pharmacop. German. an und handelt im ersten Theil von pag. 1—195 von der allgemeinen Arzneimittellehre. In der erschöpfendsten und verständlichsten Weise werden in den Vorbemerkungen die Rohstoffe besprochen, bei den organischen, den Pflanzen, die einzelnen Theile von den Wurzeln bis zur Frucht je nach ihrer Gruppirung charakterisirt und dann die in ihnen etwa fertig gebildeten oder durch verschiedene Manipulationen gewonnenen Substanzen — Alkaloide, Pflanzensäuren, Proteine, Bitter-, Extractiv- und Farbstoffe, Glycoside, ätherische Oele, Harze etc., soweit sie für die Medizin und Pharmacie Bedeutung haben, eingehend erörtert. Hieran schliessen sich die aus denselben dargestellten Artefacten; Seite 14—99 handelt von der Wirkung der Arzneimittel und 123—237 von der allgemeinen Arzneiverordnungs- und der speciellen Arzneimittellehre. Von da bis Schluss des ersten Bandes werden die Antidota, Antiseptica, Mechanica etc. besprochen. Bei der Aufführung der einzelnen Mittel, soweit sie den Rohdroguen, den unorganischen und organischen, angehören, finden wir stets unter einer ausreichenden Beschreibung derselben auch in Betreff ihres Vorkommens, ihrer Abstammung, Stellung im System, sowie auch ihrer charakteristischen Eigenschaften und Wirkungen die nöthigen Angaben und Aufschlüsse. Ebenso ist bei den Präparaten die Zusammensetzung, die Bereitungs- und Verordnungsweise gründlich erörtert. In gleicher Ausführlichkeit werden im zweiten Theile die Erethidtica, Antidyscratica, Antipyretica, Neurotica etc. etc. unter Berücksichtigung der neuesten Forschungen übersichtlich behandelt.

Wenn auch das Lehrbuch in erster Linie für Aerzte und Medizin Studirende bestimmt ist, so bietet dasselbe, wie aus vorgehenden kurzen

Andeutungen zu ersehen, doch auch für den Pharmaceuten einen so reichen Schatz des Wissenswerthen, dass er durch ein eifriges Studium desselben seine Kenntnisse nach mehr als einer Richtung bereichern wird.

Jena. *Bertram.*

Pharmaceutische Bibliothek. Die Präparate, die einfachen und zusammengesetzten Arzneistoffe der deutschen Pharmacopoe (Ausgabe II) nach ihrer Darstellung, Beschaffenheit, Eigenschaft und Abstammung und besonders nach ihrer Prüfung, ihren Verunreinigungen und Verfälschungen. Praktisch und fasslich dargestellt von H. M. Freyberger, Apotheker. Stuttgart, Expedition der Pharmaceutischen Bibliothek, 1883. Preis 2 Mark 80 Pf.

Ein kleines Werkchen, in sehr bequemem Format, recht hübsch ausgestattet. Leider trägt es so viele Zeichen der Flüchtigkeit und der Eile, mit der es fertig gestellt worden ist, an sich, dass es nur in beschränkterem Maasse als „ein brauchbarer Führer in die neue Pharmacopoe" bezeichnet werden kann. Zunächst ist die ganz kritiklose und in stylistischer Hinsicht höchst mangelhafte Uebersetzung des lateinischen Textes zu rügen; Beispiele hierzu liefern die „meistentheils mit einer kupfergrünen Farbe überzogenen Blätter von Melaleuca Leucodendron" und die „Tabelle, anzeigend durch Zahlen, für den praktischen Gebrauch abgerundet, wie weit die chemischen Heilmittel in Wasser, Weingeist und Aether bei einer Wärme von 15° gelöst werden können". Solch haarsträubender Styl findet sich aber auch sonst noch öfters; in der Vorrede zum Buche wird die „bequeme Ausstattung des Verlegens in Taschenformat" gerühmt, bei Cortex Chinae heisst es: „während die frühere Pharm. drei Chinarinden enthielt, behandelt die neue Ausgabe nur eine, die frühere aufgeführte Cortex Chinae ruber, welche . . .", und zur Bereitung des Natr. sulfur. siccum ist „das in kleinere Krystalle nach der Gestalt des Bittersalzes gebrachte Glaubersalz" nicht tauglich. Derartige schöne Redewendungen bringen weiter keinen Schaden; dagegen ist scharf zu tadeln, dass der Verf. die augenfälligsten Irrthümer der Pharmacopoe unbemerkt passiren lässt, z. B. bei der Prüfung des Ferr. reduct. und des Chinin. ferro-citric., bei der Beschreibung der Flor. Lavendulae, bei der Angabe der Maximaldosis des Jodoform u. s. w.), dass er den Zweck der vorgeschriebenen Prüfungen nicht immer richtig erläutert (Oleum caryophyll.), und dass er oft recht — flüchtige Anleitung zur Anstellung der Prüfungen giebt (zur Prüfung der „Arseniksäure" auf ihre Flüchtigkeit soll man ein „linsengrosses Stück" verwenden).

Für eine etwa nöthig werdende zweite Auflage bedarf das Buch einer recht gründlichen Durchsicht.

Dresden. *G. Hofmann.*

Encyklopädie der Naturwissenschaften, herausgegeben von Prof. Dr. W. Förster etc. Erste Abtheilung. 31. Lieferung enthält: Handwörterbuch der Zoologie, Anthropologie und Ethnologie. Achte Lieferung. Breslau. Eduard Trewendt. 1882. 144 S. in gr. 8.

Inhalt: Artikel „Distoma", „Elomys". (Seite 401 — 544). „Titel".

Der zweite Band der Zoologie ist mit dieser Lieferung complett. Als neue Mitarbeiter dieser Disciplin begrüssen wir Prof. Dr. Vetter, Dr. Ant. Reichenow und Prof. Dr. Sussdorf. Auch diese Lieferung bringt eine grosse Anzahl wichtiger Artikel, aus welchen wir beispielsweise folgende

hervorheben: „Dosis“, „Dschur-Neger“, „Echinococcus“, „Echinodermen“, „Ei“, „Eisen“, „Eiweisskörper“, „Elektricität, thierische“, u. s. w. —

Zweite Abtheilung. 11. Lieferung enthält: Handwörterbuch der Pharmakognosie des Pflanzenreichs. Fünfte Lieferung. Breslau. Eduard Trewendt. 1883. 144 S. in gr. 8.

Wir können auch über diese neue Lieferung, welche von „Nelkenbaum“ bis „Sandelholz, rothes“ reicht, nur wiederholen, was wir über die vorhergehenden Lieferungen gesagt haben: dass sie eine Fülle von Belehrung bieten dem Pharmakognosten und Botaniker, wie dem Chemiker, Mediziner und Historiker. Die Artikel Perubalsam, Ratanhia, Rhabarber, ganz besonders aber Opium-Mohn, dürften wohl in dieser Lieferung von besonderem Interesse für den Pharmaceuten sein. So sehen wir dem Schlusse dieses vorzüglichen Werkes mit freudiger Erwartung entgegen. —

Zweite Abtheilung. 10. Lieferung enthält: Handwörterbuch der Mineralogie, Geologie und Paläontologie. Dritte Lieferung. Breslau. Eduard Trewendt. 1882. 128 S. in gr. 8.

Inhalt: Fortsetzung des Artikels „Der Erdball als Ganzes und seine Beschaffenheit“ von Prof. Dr. von Lasaulx. (S. 289—294). „Die Erdbeben“ von Prof. Dr. von Lasaulx. (S. 295—365). „Erze“ von Prof. Dr. Kenngott. (S. 366—405). „Fische“ von Dr. Rolle (S. 405—416).

Es würde zu weit führen, wollten wir auch nur auszugsweise auf den Inhalt solcher hochinteressanten Abhandlungen, wie derjenigen über „Erdbeben“, näher eingehen; wir können daher nur aufs Neue auf dieses grosse Universalhandbuch der Naturwissenschaften hinweisen.

Erste Abtheilung. 32. Lieferung enthält: Handbuch der Botanik. Zwölfte Lieferung. Breslau. Eduard Trewendt. 1883. 112 S. in gr. 8.

Fast den ganzen Theil (97 S.) dieser neuen Lieferung nimmt eine Abhandlung des Dr. W. Zopf über „Die Spaltpilze“ ein, welche, durch schöne, klare Abbildungen veranschaulicht, nach einer kurzen Einleitung (Stellung im Pflanzensystem und Vorkommen) den Stoff in 4 Abschnitten zur Darstellung bringt: Morphologie, Physiologie, Methoden der Untersuchung und Entwickelungsgeschichte und Systematik. In letzterem Abschnitt werden eine Anzahl dieser neuerdings so erfolgreich studirten Spaltpilze ausführlich beschrieben, z. B. Bacterium aceti Kütz., der Essigpilz, B. cyanogenum Fuchs, der Pilz der blauen Milch, B. subtile Ehrb., der Heupilz, B. Anthracis Cohn, der in neuerer Zeit besonders von Koch und Buchner erforschte höchst ansteckende Milzbrandpilz, B. Tuberculosis Koch, der die Tuberkelkrankheit von Menschen und Thieren hervorrufende Tuberkelpilz, Clostridium butyricum Prazmowski, der Buttersäurepilz, Phragmidiothrix multiseptata Engler, ein eigenartiger Meeres-Spaltpilz, Leptothrix buccalis Robin, der Pilz der Zahncaries, welcher, nebenbei bemerkt, von W. Miller und dem Verf. auch im Weinstein der Zähne ägyptischer Mumien deutlich nachgewiesen wurde. Spirochaete Obermeieri Cohn, welcher, nach Obermeier's Entdeckung, beim Rückfallstyphus in grösster Menge und zwar im Blute auftritt, Micrococcus Vaccinae Cohn, der Pilz der Pockenlymphe und der Pockenkrankheit, M. diphteriticus Cohn, der gefürchtete

Erzeuger der Diphtheritis, Bacillus Leprae Hansen, der als das Contagium des Aussatzes geltende Pilz, Panhistophyton ovatum Lebert, der die unter dem Namen „Gattine“ in Frankreich und Italien bekannte und verheerende Krankheit der Seidenraupen hervorrufende Pilz u. s. w.

An diese ungemein interessante Abhandlung schliest sich an eine „Vergleichende Entwicklungsgeschichte der Pflanzenorgane“ aus der Feder des Prof. Dr. K. Goebel, eines der hervorragendsten Schüler von Julius Sachs. Diese Studie beginnt (14 S.) mit dem allgemeinen Theil, welcher in vorliegender Lieferung sich über das Geschichtliche und die Metamorphosenlehre verbreitet.

Zweite Abtheilung. 12. Lieferung enthält: Handwörterbuch der Mineralogie, Geologie und Paläontologie. Vierte Lieferung. Breslau. Eduard Trewendt. 1883. 134. S. in gr. 8.

Der Artikel „Fische“ wird zu Ende geführt. Es folgen, aus der Feder des Prof. Dr. Kenngott, 3 Artikel über „Fluorverbindungen“, „Formeln, chemische, der Minerale“, „Gase“, und 2 von Prof. Dr. von Lasaulx über „Die Gänge“ und „Die Gebirge und ihre Entstehung“. Es wäre überflüssig auf die hohe Bedeutung auch dieser neuen Abhandlungen hinzuweisen.

Zweite Abtheilung. 13. Lieferung enthält: Handwörterbuch der Chemie. Vierte Lieferung. Breslau. Eduard Trewendt. 1883. 128 S. in gr. 8.

Vorliegende neue Lieferung bringt den Schluss des Artikels „Alkaloïde“. In einem Anhang werden Leichenalkaloïde (Ptomaïne) besprochen, soweit über diese theilweise noch räthselhaften Basen Licht verbreitet ist. Weitere Abhandlungen dieser Lieferung sind: „Alkohol-Fabrikation“ (S. 445—464) von C. Engler, „Alkoholsäuren“ (S. 464—490) von A. Ladenburg, „Allylverbindungen“ (S. 490—494) von A. Weddige, „Aluminium“ (S. 494—511) von A. Weddige, „Ameisensäure“ (S. 511—521) von E. Drechsel, „Amidine“ (S. 521—538) von L. Rügheimer, „Amine“ und „Amide“ (S. 538—544) von A. Emmerling.

Abermals eine Fülle von Wissenswerthem in gediegener Darstellung!

A. Geheeb.

Deutsche Flora. Pharmaceutisch-medicinische Botanik. Ein Grundriss der systematischen Botanik zum Selbststudium für Aerzte, Apotheker und Botaniker von H. Karsten, Dr. der Philosophie und Medizin, Prof. der Botanik. Mit gegen 700 Holzschnittabbildungen. Elfte Lieferung. Berlin. J. M. Spaeth. 1883. 96 S. in gr. 8.

In der vorliegenden 11. Lieferung werden die Labiaten zu Ende geführt, dann die Familien der Gentianeen, Asclepiadeen, Apocyneen, Spigeliaceen, Loganiaceen, Jasmineen, Oleaceen, Valerianaceen, Dipsaceen behandelt, an welche sich die umfangreiche Familie der Compositen anschliesst. Dieselben reichen von den Eupatorieen bis zur zweiten Untergruppe der Cynaraceen. Auch diese Lieferung des bedeutungsvollen Werkes reiht sich an ihre Vorgänger würdig an. *A. Geheeb.*

Halle a. S., Buchdruckerei des Waisenhauses.

C. Bücherschau.

Von dieser Zeitschrift erscheint monatlich ein Heft von 5 Bogen. Zwölf Hefte bilden einen Band. Ladenpreis für den Jahrgang 18 Reichsmark.

Empfangsanzeige.

Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft 12.
Repertor. für analytische Chemie 13, 14.
Chemikerzeitung 56—61.
Pharmaceut. Centralanzeiger 28—30.
- Centralhalle 29—31.
Industrieblätter von Jacobsen 29, 30.
Deutsche Apothekerzeitung 28—30.
Centralblatt f. Agriculturchemie 6.
Pharmaceut. Zeitschrift für Russland 27, 28.
Zeitschrift des Allg. Oestr. Apothekerver. 21—23.
Journal de Pharmacie et de Chimie 8.
Bullétin de la société chimique 2.
L'Union pharmaceutique 7.
Journ. de Pharmacie d'Anvers 7.
The pharmaceut. Journ. and Transact. 681—83.
The Chimist and Druggist 7.
American. Journal of Pharmacie 7.
New Remedies of Materia medica 7.
Deutsch-amerikan. Zeitung 9.
L'Orosi 7.
Journ. des sciences médicales 14.
Chemisch-technischer Centralanzeiger 16.
The Quinologist 7.
Rundschau 17.
Czasopismo 13.
Raspe, F., Heilquellen-Analysen 13, 14.
Hager, H., Commentar für Pharmacop. Germ. 6.
Taschenbuch für Chemiker u. Hüttenleute 1883.
Liebermann, L., Gesundheitspflege. 2. Aufl.
Schlickum, O., Prüfung der Arzneimittel 1.
Encyclopädie der Naturw. I. 33. II. 14.
Wochenschrift des polytechn. Ver. in Würzburg.
Kohlenstoffskizzen v. G. Künstle. 2. Aufl.
Jacobsen, E., chemisch-technisches Repert. 2.
Loebisch's Med.-chirurg. Rundschau. 7.
Annual Annoncement of the Philadelph. Coll. of Pharmacy.
The therapeutic. Gazette 7.
Catalogue of the Massachusetts College of Pharmacie.
Gjorjewitz, V., Gesundheitspflege in Serbien.
Birnbaum, K., Prüfung der Nahrungsmittel.
Nichols, R., Water Supply.
The Medical and surgical History. Part. III. Vol. II.

Jena, den 17. August 1883. *E. R.*

Halle a. S., Buchdruckerei des Waisenhauses.

ARCHIV

DER

PHARMACIE.

Zeitschrift

des

Deutschen Apotheker-Vereins.

10. Jahrgang.

Bd. 221, Hft. 9.
(Dritte Reihe. Bd. 21. Hft. 9.)

Herausgegeben vom Vereins-Vorstande unter Redaction

von

E. Reichardt.

September.

Mit Beiblatt No. 8 u. 9,

enthaltend die Bekanntmachungen des Vorstandes und amtliche Verordnungen.

Im Selbstverlage des Vereins.
In Commission der Buchhandlung des Waisenhauses in Halle a/S.
1883.

Redaction geschlossen am 22. September. Ausgegeben am 29. September 1883.

Nachricht.

Es wird gebeten, alle Beiträge für das Archiv an den Redacteur desselben, Hrn. Professor Dr. E. Reichardt in Jena, alle die Verwaltung des Archivs und die Mitgliederliste betreffenden Nachrichten an die „Archiv-Verwaltung" z. Z. Hrn. Med. Ass. Pusch in Dessau einzusenden.

Inhalt.

A. Originalmittheilungen.

B. Monatsbericht.

ARCHIV DER PHARMACIE.

21. Band, 9. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Ueber die Wahrscheinlichkeit einer Veränderung des Strychnins in dem thierischen Organismus und über ein Oxydationsproduct, erhalten aus Strychnin bei der Behandlung mit Kaliumpermanganat.

Von Prof. P. C. Plugge.

(Untersuchungen aus dem pharmaceut.-toxicologischen Laboratorium der Universität Groningen.)

Bekanntlich sind viele in den Körper gebrachte Heilmittel und Gifte chemischen Veränderungen unterworfen infolge einer Spaltung, Paarung, Reduction oder Oxydation, Veränderungen, deren Kenntniss für die Pharmacologie und Toxicologie höchst wichtig ist, weil sie einestheils vielleicht eine Erklärung von der Wirkungsweise jener Stoffe ermöglicht, anderntheils auch Licht wird verbreiten können über das Nichtwiederfinden etlicher Stoffe bei der Ermittelung zu gerichtlich chemischem oder rein toxicologischem Zwecke.

So spalten sich die Sulfocarbonate unter dem Einfluss der im Organismus in grosser Quantität gebildeten Kohlensäure in Carbonate, Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff.

$$K^2CS^3 + CO^2 + H^2O = K^2CO^3 + H^2S + CS^2.$$

Spritzt man bei einem Thiere eine Lösung eines Sulfocarbonates ein, so stirbt es infolge der Wirkung der bei jener Spaltung gebildeten Stoffe: Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff. Durch Paarung des giftigen Phenols: $C^6H^5 . OH$ mit den im Körper befindlichen Sulfaten, entsteht, wie von Baumann dargethan wurde, ein nicht giftiges Salz der Phenolschwefelsäure: $C^6H^5O . SO^3 . OK$. Infolge der Reduction geht Ferridcyankalium in Ferrocyankalium

über (Wöhler), verwandeln sich Jodate in Jodüre (Melsens), Bromate in Bromüre (Rabuteau) u. s. w.

Die Anzahl Stoffe, welche im Organismus (im Blut und in den Geweben) infolge einer Oxydation sich verwandeln, ist nicht die geringste. Sulfüre (Wöhler), Hyposulfite und Sulfite (Rabuteau) liefern dabei Sulfate, die Hypophosphite und Phosphite (Rabuteau) Phosphate u. s. w. Auch organische Stoffe können im Organismus mehr oder weniger vollständig oxydirt und im günstigen Falle sogar zu Kohlensäure und Wasser verbrannt werden. Die Salze vieler organischen Säuren z. B. werden verbrannt zu Carbonaten und bekanntlich kann der Genuss vieler Pflanzensäure denn auch die alkalische Reaction des Harns verursachen.

Zucker und Alkohol werden unter bestimmten Umständen ganz zu Kohlensäure und Wasser verbrannt, sodass sich nichts davon zurückfinden lässt, weder in den Geweben, noch in den Secreten. Unter andern Umständen aber z. B. beim Genuss grosser Quantitäten Alkohol oder bei directer Injection von Zucker in ein Blutgefäss, oxydirt sich zwar ein grosser Theil, allein es lässt sich auch ein kleiner Theil unverändert im Harn und in anderen Secreten nachweisen.

Auch Harnsäure $C^5H^4N^4O^3$, ins Blut gebracht, oxydirt sich nur theilweise und veranlasst, wie dies von Salkowski bei seinen Versuchen auf Hunde constatirt wurde, eine Vermehrung des Allantoïngehalts: $C^4H^6N^4O^3$ im Harn.

Die Frage, ob auch die Alkaloïde im Organismus verändert werden, wobei sie entweder ganz oder theilweise umgesetzt werden, ist schon zu wiederholten Malen ein Gegenstand der Untersuchung und Discussion gewesen.

Besonders in Rücksicht auf das Strychnin ist diese Frage bald bejahend und bald auf die entschiedenste Weise verneinend beantwortet.

Von denjenigen, welche bei gerichtlich chemischen oder rein toxicologischen Untersuchungen dieses Alkaloïd nicht wiederfinden konnten in dem Blute, den Geweben oder dem Harn von Menschen oder Thieren, welche damit vergiftet waren, schrieben einige dies dem Umstande zu, dass das Alkaloïd ins Blut aufgenommen und daselbst oder in den Geweben oxydirt war, oder doch sich zersetzt hatte.

In der That war wohl Grund für diese Ansicht, weil man aus Gemengen organischer Stoffe (Speise, Blut, Harn u. s. w.) mit sehr

geringen Quantitäten Strychnin, Quantitäten, die viel kleiner waren, als sich zuweilen bei der Ermittelung in Leichen erwarten liess, das Alkaloïd stets mit der grössten Sicherheit ermitteln konnte.

Es bestehen wenig Gifte, bei denen die Reactionen, chemische sowohl wie physiologische, so empfindlich und gewiss sind, wie gerade hier der Fall ist. Nach de Vrij und van der Burg[1] ist sogar 0,000001 g. reines Strychnin noch hinreichend, die Farbenreaction mit Schwefelsäure und Kaliumdichromat zu geben, der bittere Geschmack ist noch deutlich wahrnehmbar bei einer Verdünnung von 1 : 760000[2] und nach Falck jun.[3] entsteht bei Fröschen noch Tetanus nach Injection von 0,000005 g. Strychnin.

Dennoch ist die Anzahl der Beispiele sehr gross, wobei Strychnin nicht wiedergefunden werden konnte in den Leichen Vergifteter oder im Harn nach dem Gebrauch medicinaler Dosen.

So konnte z. B. Taylor (1855) das Alkaloïd nicht nachweisen in der Leiche von John Parsons Cook, der von Dr. Palmer mit Strychnin vergiftet war, und seitdem sind zahlreiche Fälle bekannt geworden, wobei gleichfalls ein negatives Resultat erhalten wurde.

De Vrij und van der Burg (l. c.) konnten das Strychnin in vielen Fällen, im Blute und in der Leber von Hunden, nicht wiederfinden, ebensowenig wie in dem in 24 Stunden gesammelten Harn von Patienten, die täglich $^1/_2$ — $^3/_4$ Gran Strychninnitrat zu sich nahmen.

Dr. Reese von Philadelphia[4] konnte als chemischer Experte in einem Vergiftungsfalle mit Strychnin dieses Alkaloïd weder im Magen- und Darminhalt, noch in den Geweben wiederfinden. Sonnenschein[5] fand bei der Untersuchung eines Vergifteten, der 5 bis 6 Gran Strychnin eingenommen hatte, 3 Gran des Alkaloïdes im Magen, ohne dass es ihm gelang, etwas im Blute oder in der Leber nachzuweisen.

---

1) Husemann, Handb. d. Toxicologie. pag. 521 und Annal. d'Hyg. Avril 1857.

2) Siehe u. a. Schmidt, Pharmac. Chemie. Bd. II, pag. 934.

3) Lehrb. d. prakt. Toxicologie 1880. pag. 245.

4) Wormley, Micro-chemistry of Poisons. New-York 1869 pag. 592 und Americ. f. Med. Sc. Oct. 1861. pag. 417.

5) Husemann, Handb. Suppl. Bd. pag. 8 und Vtjschr. f. ger. Med. N. F. Bd. I. Heft 1.

Bei einem Falle von Strychninvergiftung in Frankreich (1877) blieben zwei Expertisen ohne Resultat, weder Filhol, noch Bergeron und Lhote konnten das Gift wiederfinden.[1] Cloëtta[2] konnte kein Strychnin nachweisen in dem in 24 Stunden gesammelten Harn von drei Patienten, welche resp. $^1/_3$, $^3/_4$ und $1\,^1/_6$ Gran Strychninnitrat täglich gebrauchten, auch nicht im Blute, im Harn und in der Lymphe von Pferden, welche mit 20 und 25 Gran Strychninnitrat waren vergiftet worden.

Diese negativen Resultate können nun aber auch andern Untersuchungen gegenübergestellt werden, wobei das Strychnin wohl im Blute, in der Leber und im Harn sich finden liess; so wird von Rodgers und Girwood[3] auf Erfahrungsgründen behauptet, dass man bei Strychninvergiftung das Alkaloïd im ganzen Körper wiederfinden könne. Th. und A. Husemann[4] erwähnen, dass sie bei Kaninchen, die mit $^1/_4$ und $^1/_2$ Gran Strychnin vergiftet waren, das Alkaloïd häufig (also nicht immer) mit grosser Schärfe im Blute und in den Geweben nachweisen konnten. Dragendorff und Masing[5] konnten bei ihren zahlreichen Untersuchungen auf Thiere das Gift in der Leber, dem Blute, den Nieren und dem Harn wiederfinden.

Dies hat veranlasst, dass man die Unzerlegbarkeit der Alkaloïde im Allgemeinen und die des Strychnins im Besondern in später Zeit ziemlich allgemein zum Dogma erhoben hat. Die Meisten meinten das Nichtwiederfinden der Alkaloïde dem Umstande zuschreiben zu müssen, dass man z. B. den Harn zu früh oder zu spät untersuchte, d. h. in einem Momente, wo die Abscheidung mit diesem Secret noch nicht angefangen hat, oder sich schon vollzogen hatte; weiter der noch nicht eingetretenen Resorption des Giftes (aus den ersten Wegen) bei schnell folgendem Tode, und endlich hauptsächlich der Anwendung weniger zuverlässigen und unzulänglichen Ermittelungsmethoden.

Was nun die zu frühe oder zu späte Untersuchung des Harns betrifft, so kommt dies nicht in Betracht bei den Untersuchungen von

---

1) A. Chapuis, Précis de Toxicologie 1882. pag. 581 und Annal. d. Hyg. 1878, tome L. p. 272.

2) Virchow's Archiv f. pathol. Anatom. Bd. XXXV. p. 369.

3) Husemann, Handb. p. 521 und Journ. de Chem. méd. Juin 1859.

4) Ibid. p. 522 und Suppl.-Bd. p. 8.

5) Dragendorff, Beiträge 1872. p. 185.

de Vrij und van der Burg, auch nicht bei denen von Cloëtta, welche den Harn von 24 Stunden untersuchten, abstammend von Patienten, die Strychnin als Arzneimittel einnahmen. Dass auch das zweite Bedenken nicht stichhaltig ist, könnte man schon a priori folgern aus der Thatsache, dass es sich hier handelt um ein Gift, das nur nach der Resorption wirkt; überdies findet man in der Litteratur, unter den Fällen, wobei das Strychnin nicht in dem Blute, der Leber u. s. w. sich vorfand, mehrere, wobei, wiewohl verhältnissmässig sehr grosse Dosen gebraucht waren, erst nach geraumer Zeit, i. e. nachdem hinreichend Zeit zur Resorption gegeben war, der Tod eintrat. Und was endlich den 3. Punkt betrifft, die Anwendung von weniger zuverlässigen Abscheidungs- und Nachweisungsmethoden, so kann dies ebensowenig die vielen negativen Resultate erklären.

Sogar bei der Methode von Cloëtta, welche sowohl von Husemann[1] wie von Dragendorff[2] verurtheilt wird, und welche auch ich nicht befürworten will, bestand kraft der angestellten Controlversuche hinreichende Aussicht, das Alkaloïd wiederzufinden, wenn dies nach der Resorption unverändert im Blute blieb und unverändert mit dem Harn abgeschieden wurde. War doch durch diese Controlversuche dargethan, dass bei der angewandten Methode wenigstens $^1/_{20}$ Gran Strychninnitrat aus 650 C.C. Harn und $^1/_4$ Gran Strychninnitrat aus 1 Pfund Blut abgeschieden und nachgewiesen werden konnte. Die Pferde, denen man 20 und 25 Gran Strychninnitrat beigebracht hatte, lebten resp. 20 und 26 Minuten, nachdem das Gift eingegeben war.

Von Dragendorff, Husemann und den vielen andern Chemikern, welche Strychnin im Blute, der Leber, den Nieren und dem Harn wiedergefunden haben, ist denn auch meines Erachtens nur erwiesen, dass man in einigen Fällen Strychnin in jenen Stoffen wiederfinden kann, nicht aber dass keine Zersetzung des Strychnins im Organismus stattfindet, indem das Wiederfinden des Alkaloïds zwar darthut, dass noch ein Theil unverändertes Alkaloïd vorhanden sein kann, aber niemals erweisen kann, dass nicht ein anderer Theil sich zersetzt hat.

---

1) Husemann, Handb. Suppl.-Bd. p. 8 und p. 61.
2) Die gerichtl.-chem. Ermittelung 1876. p. 155,

Sogar den Herren Dragendorff und Husemann ist es bei ihren Experimenten nicht immer gelungen, das Strychnin in den genannten Flüssigkeiten oder Organen wieder aufzufinden. In seiner „Ermittelung" p. 156 sagt Dragendorff: „Bei schnell tödtlich endender Vergiftung nach subcutaner Injection von essigsaurem Strychnin vermochten wir es in der Leber und im Blute mitunter nicht nachzuweisen. Husemann giebt bei seinen vorerwähnten Untersuchungen an, dass er das Strychnin „häufig" im Blute und in den Geweben nachweisen konnte, und in dem Suppl.-Bd. p. 8 lese ich: „Bei einer Katze, welche 3 Gr. Str. nitr. in Substanz erhalten hatte und 7 Min. nachher in einem tetanischen Anfall zu Grunde ging, wurde das Alkaloïd nicht entdeckt."

Um die Frage zu erledigen, ob im Organismus wirklich ein kleinerer oder grösserer Theil des resorbirten Giftes umgesetzt oder zersetzt werde, kann denn auch nicht immer[1] das Suchen nach etwa zurückgebliebenem Alkaloïd genügen, indem, wie wir schon bemerkten, sehr gut ein Theil unverändert sich abscheiden kann, während ein anderer, unter verschiedenen Umständen vielleicht bald kleinerer, bald grösserer Theil sich zersetzt.

Will man versuchen, diese Frage zu beantworten, so wird man suchen müssen nach etwa vorhandenen Zersetzungsproducten im Blute, in den verschiedenen Organen und im Harn und erst dann, wenn man Stoffe gefunden haben wird, die als Zersetzungsproducte des Strychnins betrachtet werden können, wird diese Frage bejahend beantwortet sein.

Ich habe mich schon vor einigen Jahren experimentell mit dieser Frage beschäftigt und wurde dazu veranlasst durch die Untersuchungen Kerner's[2] über das Verhältniss des Chinins im thierischen Organismus. Bewies doch Kerner bekanntlich, dass nach dem Einnehmen von Chinin ein Theil dieses Alkaloïds im

---

1) Nur wenn nach einer beziehungsweise sehr grossen Dosis beigebrachten Giftes gar nichts wiedergefunden wird in den Geweben, kann dies mit grosser Wahrscheinlichkeit als Beweis angenommen werden für die Destruction des Alkaloïds, z. B. wie in den von Landsberg beschriebenen Untersuchungen über Morphin. (Landsberg, Untersuchungen über das Schicksal des Morphins im lebenden Organismus in den „Pharmacologischen Untersuchungen von Rossbach. Bd. III. p. 210.)

2) Pflüger's Archiv f. d. gesammte Physiologie. Bd. II. p. 20 und Bd. III. p. 93.

Harn erscheint als unverändertes, theils amorphes Alkaloïd, das sich noch wie die ursprüngliche Basis verhält, antiseptische und antipyretische Wirkung besitzt, bitter schmeckt und die bekannten Chininreactionen zeigt. Ein anderer Theil aber erscheint im Harn in einem veränderten Zustande, als ein Stoff, dem er den Namen Dihydroxylchinin giebt, und der u. a. insofern von Chinin sich unterscheidet, dass er sich mit Alkalien zu löslichen Verbindungen vereinigt, aus denen es durch Säuren wieder abgeschieden wird, dass er gar keine antiseptische und antipyretische Wirkung mehr besitzt und nicht mehr bitter schmeckt; — darin aber noch mit jenem Alkaloïd übereinstimmt, dass er, wie Chinin, mit Chlorwasser und Ammoniak die bekannte Thalleiochinreaction liefert. Weiter hat Kerner dargethan, dass derselbe Stoff in grosser Menge erhalten werden kann durch Behandlung von Chinin mit Kaliumpermanganat in bestimmten Verhältnissen.

Die Möglichkeit einer Analogie bei Strychnin annehmend, beabsichtigte ich, bei der experimentalen Behandlung dieser Frage Folgendes zu thun:

1) Verschiedenen Thieren Strychnin einzugeben und alsdann die Gewebe, das Blut und den Harn zu untersuchen auf ein etwa vorhandenes Oxydationsproduct, das sich zum Strychnin verhält wie Kerner's Dihydroxylchinin zum Chinin;

2) zu untersuchen, ob bei der Oxydation von Strychnin mit Kaliumpermanganat auch ein derartiges Product sich bildet, wie bei der Behandlung des Chinins mit diesem Oxydationsmittel.

Die sub 1 erwähnte Untersuchung bietet natürlich grosse Beschwerden, weil man hier zufolge der grossen Giftigkeit des Alkaloïds nur sehr geringe Dosen Strychnin geben kann. Falck[1] giebt an, dass er schon mit einer Dosis von 0,75 Mg. per Kilo, subcutan, oder mit einer von 3,9 Mg. in den nüchternen Magen gebrachten Hunde und Katzen tödten könnte, und dass die Dosis letalis minima bei Kaninchen 0,6 Mg. p. Kilo, bei Mäusen 2,4 Mg. p. Kilo betrage. Namentlich so lange ich keine näheren Nachweisungen besass über das Bestehen und die Eigenschaften eines etwaigen Oxydationsproductes, konnte ich von diesem Theile der Untersuchung wenig oder kein Resultat erwarten. Deshalb schritt ich zu dem sub 2 erwähnten Theile der Untersuchung, der Behandlung des Strychnins mit

---

1) Falck, Lehrb. d. prakt. Toxicologie 1880, p. 10.

Kaliumpermanganat. Dass die Oxydation durch dieses Agens oft auf die nämliche Weise verläuft, wie die im Blute oder in den Geweben, war dargethan durch die Untersuchung Kerner's und ist auch für andere Stoffe bewiesen, wie für Harnsäure, welche sowohl im Organismus (Salkowski, Ber. d. d. chem. Ges. 1876. p. 719), wie auch bei Oxydation mit Kaliumpermanganat (Neubauer, Ann. 99. p. 217; Claus, Ber. d. d. chem. Ges. Bd. VII. p. 227) Allantoïn liefert.

Das bei jener Untersuchung erhaltene Resultat war derartig, dass ich schon vor einigen Jahren die Hoffnung aussprach,[1] in Bälde eine wesentliche Zersetzung des Strychnins im Organismus darthun zu können. Andere Beschäftigungen verhinderten mich aber, diese Untersuchungen fortzusetzen und auch jetzt halte ich, was ich mitzutheilen wünsche, keineswegs für genügend, die Frage vollständig zu erledigen. Ich habe aber beschlossen, die bei der sub 2 erwähnten Untersuchung von mir damals erhaltenen Resultate jetzt mitzutheilen, da ich vor einigen Tagen in den Compt. rend. vom vom 4. Juni 1883 eine kurze Abhandlung des Herrn Hanriot gelesen habe, betitelt: „Sur un acide provenant de l'oxydation de la Strychnine", und dieser Stoff mir als der nämliche erschien, welcher schon viele Jahre früher von mir entdeckt wurde. Auch Hanriot hat als Oxydationsmittel Kaliumpermanganat angewandt, doch weichen die weiteren Einzelheiten in der Bereitungsweise einigermaassen ab von der meinigen, indem auch das Studium der Eigenschaften des von uns erhaltenen Stoffes ziemlich auseinandergeht.

Ich beschränke mich jetzt auf die Mittheilung von dem, was ich bei der Behandlung des Strychnins mit Kaliumpermanganat erhalten habe, die Beschreibung der Eigenschaften jenes Stoffes, insoweit ich denselben jetzt nachgegangen bin, indem ich mir vorbehalte diese Untersuchung weiter fortzusetzen, sowie auch zu untersuchen, ob der mit Kaliumpermanganat aus Strychnin erhaltene Stoff auch entsteht, wenn dieses Alkaloïd in den Körper eingeführt wird.

Bei der Behandlung des Strychnins mit Kaliumpermanganat war es meine Absicht, wie ich schon bemerkte, zu untersuchen, ob

1) Plugge, Eenige beschouwingen omtrent de ontwikkeling en het tegenwoordig standpunt der Toxicologie. Gron. Schierbeck 1878. p. 21.

analog mit dem, was nach Kerner bei der Oxydation des Chinins stattfindet, auch hier ein Oxydationsproduct sich bilde, das sich zum Strychnin verhalte wie Dihydroxylchinin zum Chinin. Vorläufig wurde also eine nähere Untersuchung unterlassen nach etwa gebildeten andern Oxydationsproducten, welche diese Analogie nicht zeigen.

Ich folgte denn auch der von Kerner für Chinin angegebenen Methode, die ich, was die Temperatur betrifft — innerhalb enger Grenzen —, Concentration der Lösungen und Quantität des hinzugefügten Oxydationsmittels, mehrmals geändert habe, ohne zu wichtigen Unterschieden im Resultate der Einwirkung zu gelangen.

I. 8 g. reines Strychnin, das in einer hinreichenden Menge Salzsäure und 800 C.C. Wasser von 50° C. gelöst war, wurde unter anhaltendem Umrühren der Flüssigkeit langsam gemischt mit einer Lösung von 16 g. Kaliumpermanganat in 100 C.C., ebenfalls zu 50° C. erwärmtes Wasser. Es folgte unmittelbar Entfärbung der Chamäleonlösung unter Erhöhung der Temperatur bis ungefähr 58° C. und Abscheidung des Manganperoxydhydrats. Das lichtgelb gefärbte Filtrat reagirte schwach alkalisch. Das Präcipitat des Manganperoxydhydrats wurde vollständig abgewaschen mit heissem Wasser, wohinzu ein paar Tropfen Natronlauge gefügt waren und alsdann Filtrat und Waschwasser zusammen bis auf $^1/_8$ des Volumens verdunstet, abermals filtrirt und noch warm mit Salzsäure sauer gemacht. Hierbei entstand ein flockiges, nicht krystallinisches Präcipitat, das auf einem Filtrum gesammelt und so lange mit kaltem Wasser gewaschen wurde, bis die herablaufende Flüssigkeit nicht mehr auf Chlor reagirte.

Da der Ertrag nur gering war, wurde das Filtrat dieses Körpers von neuem schwach alkalisch gemacht mit Natronlauge, darnach durch Eindunstung auf dem Wasserbade noch weiter concentrirt und jene Flüssigkeit abermals mit Salzsäure übersättigt. Es wurde jetzt eine chinoïdinartige Masse abgeschieden, die aber nach Abwaschen, Trocknen und Pulverisiren, an Eigenschaften nicht verschieden erschien von dem zuerst gebildeten Präcipitat.

Bei späteren Bereitungen wurden noch folgende Verhältnisse gewählt:

II. 8 g. Strychnin + Salzsäure und 600 C.C. Wasser von 60° C., mit einer Lösung von 18 g. Kaliumpermanganat in Wasser von 60° C.

III. 10,45 g. Strychnin + Salzsäure und 600 C. C. Wasser von 40° C. mit einer Lösung von 20 g. Kaliumpermanganat in 1000 C. C. Wasser von 40° C.

IV. 10 g. Strychnin + Salzsäure und 750 C. C. Wasser von 30° C. mit einer Lösung von 25 g. Kaliumpermanganat in 1500 C. C. Wasser von derselben Temperatur.

In all diesen Fällen zeigte der erhaltene Stoff stets die nämlichen Eigenschaften. Die getrocknete Masse lieferte, nachdem sie fein gerieben war, ein harzigtes, braungelbes Pulver, das am Papier klebte. Eine grosse Anzahl Versuche, den Stoff weiter zu reinigen und wo möglich in krystallinischem Zustande zu erhalten, haben nicht zum erwünschten Resultat geführt. Bei einem Versuche, die Lösung in verdünnter Natronlauge zu reinigen durch Schütteln mit Thierkohle, durch Präcipitiren mit basischem Bleiacetat u. s. w. erlitt ich stets einen grossen Verlust, indem ein Theil des Stoffes durch die Kohle zurückgehalten oder mit dem Bleipräcipitat abgeschieden wurde und ein anderer Theil mit den ursprünglichen Eigenschaften des Stoffes in der Lösung zurückblieb. Auch eine Reinigung durch Dialyse der Lösung in verdünnter Natronlauge, erschien mir als unmöglich; schon bald war die Flüssigkeit ausserhalb des Dialysators ebenso gelb gefärbt wie innen und enthielt den Stoff in unverändertem Zustande.

Nach vielen vergeblichen Versuchen wurde beschlossen, den Stoff zur weiteren Reinigung, besonders von etwa vorhandenen Spuren Strychnin, zu wiederholten Malen zu lösen in verdünntem Ammoniak, daraus zu präcipitiren mit verdünnter Salzsäure, abzuwaschen mit kaltem Wasser, bis die herablaufende Flüssigkeit keine Chlorreaction mehr zeigt, und endlich in einem Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur zu trocknen.

Zu den wichtigsten Eigenschaften dieses Stoffes gehören folgende:

Er ist amorph, von braungelber oder lichtgrauer Farbe, harzigt, schmilzt unter kochendem Wasser, insofern er darin sich nicht löst, zu einer dem Chinoïdin ähnlichen Masse zusammen, ist wenig löslich in kaltem, mehr in heissem Wasser, woraus er bei Abkühlung wieder theilweise abgeschieden wird. Er ist leicht löslich in kaltem, absolutem und auch verdünntem Alkohol, unlöslich in Petroleumäther, schwer löslich in Aether nnd Chloroform (hinreichend aber für die Reactionen), sehr leicht und in grosser Quantität löslich

in verdünnten wässerigen Lösungen von Alkalien NaOH(KOH, und $NH^4.OH$) und Alkalicarbonaten, ziemlich löslich in starker Salzsäure, woraus er durch Hinzufügung von Wasser wieder grossentheils abgeschieden wird.

Aus der braun gefärbten Lösung in Alkalien, die vom Stoffe vollkommen neutralisirt werden, scheidet er sich unverändert wieder ab durch Hinzufügung von Salzsäure (nicht durch CO^2); diese Abscheidung aber ist wegen der Löslichkeit in Wasser und verdünnten Säuren niemals vollständig, und leicht kann man denn auch in der abfiltrirten Flüssigkeit noch etwas vom Strychninoxydationsproduct wiederfinden.

Dass der Stoff die Eigenschaften des Alkaloïds wenigstens zu einem sehr grossen Theile verloren hat, erhellt daraus, dass seine neutrale Lösung in Ammoniak, oder auch die gesättigte Lösung in Wasser oder verdünnten Säuren, nicht präcipitirt wird durch Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure, Jodjodkalium, Kalium-Cadmiumjodid, Kalium-Wismuthjodid, Kalium-Quecksilberjodid, Picrinsäure und Kalium-Quecksilberrhodanid.

Die Ammoniakverbindung, i. e. die neutrale Lösung in verdünntem Ammoniak wird nicht präcipitirt durch $BaCl^2$, $CaCl^2$, $MgSO^4$ und $MnSO^4$, hingegen wohl durch Fe^2Cl^6, $CuSO^4$, neutrales und basisches Bleiacetat, $AgNO^3$ und $PtCl^4$. Alle jene durch diese Metallsalze gebildeten Präcipitate sind flockig, amorph und nicht vollkommen unlöslich, sodass man nach Präcipitirung mit überschüssigem Reagens immer noch etwas vom Strychninderivat im Filtrat anzeigen kann.

Endlich ist von grossem Interesse das Verhältniss dieses Stoffes zu concentrirtem H^2SO^4 und $K^2Cr^2O^7$ (auch $H^2SO^4 + K^6Fe^2Cy^{12}$ oder $H^2SO^4 + PbO^2$ u. s. w.) Behandelt man damit das Strychninderivat auf die nämliche Weise wie beim Strychnin, d. h. übergiesst man eine Spur des nach Verdunstung einer Lösung in einem Porzellanschüsselchen zurückgebliebenen Stoffes, so entsteht eine prächtig rothviolette Farbe, die bald in roth übergeht, um alsdann allmählich schwächer zu werden.

Vom Strychnin unterscheidet sich diese Reaction nur dadurch, dass bei genanntem Alkaloïd anfangs eine blauviolette Farbe eintritt, die erst später in rothviolett, in die beim Strychninderivat unmittelbar eintretende Farbe übergeht. Die Variation der Farben

bei der Strychninreaction beruht demnach auf einer andauernden Oxydation des Alkaloïds durch das Reagens und aus dem hier beschriebenen Verhalten bei den beiden Stoffen kann man wahrscheinlich folgern, dass in dem Augenblicke, dass die Strychninreaction sich im zweiten Stadium, i. e. mit der rothvioletten Farbe zeigt, das von uns gefundene Stryninoxydationsproduct gebildet ist, das endlich noch weiter oxydirt wird. In der That sind die Farbennüancen nach diesem zweiten Stadium für beide Stoffe gleich.

Die hier erwähnte Reaction des Strychninderivates ist wegen ihrer grossen Empfindlichkeit von Interesse für die Nachweisung des Stoffes.

In den schon besprochenen Eigenschaften, 1) Löslichkeit in Alkalien, durch Säuren fällbar, und 2) die Reaction mit H^2SO^4 und $K^2Cr^2O^7$ verhält sich also in der That das Strychninderivat rücksichtlich des Strychnins ebenso wie Kerners Dihydroxylchinin zum Chinin. Jetzt galt es zu untersuchen, ob der Stoff sich auch im 3. und 4. Punkte analog verhalte, d. h. ob er nicht oder doch weniger giftig sei und auch weniger bitter schmecke.

Dazu wurde eine neutrale Lösung des Stoffes in verdünnter Natronlauge bereitet und damit Versuche auf Frösche (Rana esculenta und Rana temporaria), Kaninchen und Tauben unternommen. Das Resultat dieser Versuche war folgendes:

Frösche, welche nach Falck noch durch 0,000005 g. Strychnin Tetanus bekommen, empfanden nicht die geringste Wirkung nach subcutaner Injection von 16 — 20 Mg. (i. e. eine 3200 — 4000mal grössere Dosis) Strychninderivat. Ebensowenig konnte ich einige Wirkung entdecken nach subcutaner Injection von 16 Mg. des Stoffes bei Tauben und Kaninchen. Die Conclusion aus diesen physiologischen Versuchen, wohinzu ich noch fügen muss, dass der Stoff nicht bitter schmeckt, lautet also, dass der Stoff nicht wirksam, nicht giftig ist und dass also auch in dieser Beziehung die Analogie mit dem Oxydationsproducte des Chinins zutrifft.

Hinsichtlich der Zusammensetzung des Stoffes erwies ich sowohl durch Erhitzung des trocknen Stoffes mit Natronkalk, wie auch durch das Experiment von Lassaigne, dass er stickstoffhaltend ist. Bezüglich des chemischen Charakters des Strychninderivates ist schon aus den erwähnten Eigenschaften, nämlich Löslichkeit in Alkalien und Präcipitirung aus jenen Lösungen durch starke Säuren zu folgern, dass es eine Säure ist. Dies wurde noch näher

begründet dadurch, dass die gesättigte Lösung blaues Lackmuspapier deutlich roth färbte, und die durch eine Spur Alkali intensiv roth gefärbte Phenol-Phtaleïnlösung unmittelbar entfärbte. Letztgenanntes Verhältniss ermöglicht es, — siehe unten — das Strychninderivat, dem wir vorläufig den Namen Strychninsäure[1] geben werden, alkalimetrisch zu bestimmen.

Die vorstehend beschriebenen Untersuchungen, die ich schon eine geraume Zeit her angestellt hatte, bilden gewiss kein vollkommen abgerundetes Ganze; wie ich schon bemerkte, habe ich aber meine Resultate veröffentlichen wollen, da laut einer Mittheilung in den Compt rend. von 4. Juni 1883, auch vom Herrn Hanriot in dieser Richtung gearbeitet wird.

Hanriot oxydirt die Lösung von salzsaurem Strychnin, welche durch Einstellung des Gefässes in kaltes Wasser kühl gehalten wird, mit Kaliumpermanganat und präcipitirt aus dem Filtrat die Strychninsäure mit einer Lösung von Kupfersulfat. Das abgewaschene Präcipitat wird in Alkohol vertheilt, durch Einführung von Schwefelwasserstoffgas zersetzt und die abfiltrirte alkoholische Flüssigkeit verdunstet. Die dabei zurückbleibende, noch unreine Säure wird in verdünntem Ammoniak gelöst und daraus abermals abgeschieden.

Unmittelbar nach dem Lesen von Hanriot's Mittheilung habe ich genau auf die von ihm beschriebene Weise 25 g. Strychninsulfat mit Kaliumpermanganat oxydirt. Das Resultat war kein anderes als bei meinen eigenen Versuchen. Es liesse sich vielleicht empfehlen,

---

1) Es soll hier bemerkt werden, dass dieser Name „Strychninsäure“ schon früher von Rousseau (Husemann, Pflanzenstoffe) einem Producte gegeben wurde, das vermittelst Kochung des Strychnins mit einer Mischung von $KClO^3$, H^2SO^4 und Wasser erhalten war. Es ist mir aber nicht gelungen, auf diese Weise eine gut charakterisirte Verbindung zu erhalten. Auch R. Schiff, (Ber. d. d. chem. Ges. 1878. p. 1280) erwähnt, dass er weder bei der Oxydation des Strychnins mit $KClO^3$ und HCl, noch mit HNO^3, bei gewöhnlicher und hoher Temperatur, gut charakterisirte Verbindungen habe erhalten können. Der Stoff, den Schiff bei Einwirkung von warmen HNO^3 erhielt und der eine Säure von der Formel: $C^{16}H^{11}N^4O^{15}$ (?) sein sollte, welche über 300° unter Zersetzung schmilzt, soll allerdings noch eingehender studirt werden. (Mir fehlte die Gelegenheit, die ursprünglichen Mittheilungen Rousseau's — Journ. Chimie médic. (2) XX. 415 — und Schiff's — Gazz. chim. 1878 — einzusehen.)

die Flüssigkeiten während der Mischung kalt zu erhalten, die Präcipitirung aus dem Filtrat durch Kupfersulfat und die Zersetzung des gebildeten Präcipitats durch Schwefelwasserstoffgas kommen mir aber weniger geeignet vor. Nicht unmöglich ist es, dass bei jener Behandlung der alkoholischen Lösung mit Schwefelwasserstoffgas, schwefelhaltende organische Verbindungen sich bilden; der Stoff wenigstens, der nach Verdunstung der abfiltrirten Flüssigkeit zurückblieb, besass einen sehr unangenehmen, an den von Asa foetida erinnernden Geruch. Ausserdem zeigte sich mir, was ich schon a priori aus dem von mir gefundenen Verhalten des Stoffes zu den Metallsalzen entnehmen konnte, dass nicht alle Kupferverbindung präcipitirt wird, im Gegentheil bleibt eine ansehnliche Quantität Strychninsäure im Filtrate gelöst, welche ich daraus nach Eindunstung, unter Hinzufügung von ein wenig Ammoniak, durch Salzsäure präcipitiren konnte. Es ist also kein Grund vorhanden, die von Hanriot empfohlene Präcipitirung mit Kupfersulfat der directen Präcipitirung aus alkalischer Lösung mit Salzsäure vorzuziehen, vielmehr wird sie wegen der oben angeführten Gründe weniger empfehlenswerth.

Um zu constatiren, dass der nach der geänderten Methode — aus dem Kupfersalz — erhaltene Stoff durchaus der nämliche als der früher von mir erhaltene und oben beschriebene war, habe ich ihn durch Lösung in verdünntem Ammoniak und Präcipitirung mit Salzsäure gereinigt und danach verwendet zu verschiedenen der von mir angegebenen Reactionen. Der Stoff war geschmacklos — nicht bitter — und zeigte gar keine giftige Wirkung; ein Frosch, der 18,5 Mg. und ein Kaninchen das 75 Mg. in subcutaner Injection bekommen hatte, zeigten nicht die geringste Spur von toxischer Wirkung.

Um schliesslich noch zu ermitteln, in welchem Verhältnisse die Strychninsäure sich mit Alkalien zu neutralen Verbindungen vereinigt, wurden 400 Mg. dieses Stoffes in einem Becherglase mit etwas Wasser angemengt, darnach eine überschüssige Menge von $^{1}/_{10}$ normaler Natronlösung hinzugethan und endlich nach vollständiger Lösung durch Rücktitrirung mit $^{1}/_{10}$ normaler Salzsäure das überschüssige Alkali bestimmt. Als Indicator wurde Phenolphtaleïn verwendet und zwar so — indem die alkalische Lösung gelbbraun gefärbt war — dass je ein Tropfen der Flüssigkeit aus dem Becher-

glase mit einem Tropfen verdünnter Phenolphtaleïnlösung zusammengebracht wurde.

Es ergab sich, dass zu den 400 Mg. Strychninsäure nöthig waren 17,2 C. C. $^1/_{10}$ normale Natronlösung oder $17{,}2 \times 4 = 68{,}8$ Mg. NaOH, woraus weiter folgt, dass 40 Theile NaOH (i. e. ein Molekül) sich verbinden mit 232,5 Theilen Strychninsäure. In Verbindung mit der von Hanriot gegebenen Formel für das Silbersalz: $C^{11}H^{10}AgNO^3,H^2O$ dürfen wir annehmen, dass die Strychninsäure eine einbasische Säure ist. Das von uns gefundene Verbindungsgewicht 232,5 wäre alsdann zugleich das Molekulargewicht der Strychninsäure, welches dann ziemlich gut übereinstimmt mit der Zahl 223, dem Moleculargewichte, das berechnet wurde nach der von H. gegebenen Formel der Säure $C^{11}H^{11}NO^3, H^2O$. Der von mir in dieser Hinsicht angestellte Versuch ist nur ein vorläufiger, annähernder, den ich später durch genauere Analyse des Silber- und Kupfersalzes, sowie durch Elementaranalyse der Säure zu ergänzen beabsichtige.

Abgesehen von weiteren Untersuchungen, die ich bezüglich der Eigenschaften und Zusammensetzung des Stoffes noch für nöthig erachte, kann doch die sub 2 gestellte Frage, ob bei der Oxydation des Strychnins mit Kaliumpermanganat auch ein derartiges Product sich bildet, wie bei der Behandlung des Chinins mit jenem, jetzt schon bejahend beantwortet werden. Gesetzt dass wir es hier nicht mit einem Dihydroxylderivat des Strychnins zu thun haben, sondern wirklich mit einer Säure von der von Hanriot gegebenen Zusammensetzung, so bleibt es dennoch richtig, dass dieses Strychninderivat sich in vielen Hinsichten zum Strychnin verhält, wie das von Kerner erhaltene Chininderivat zum Chinin.

Beide Alkaloïde sind sehr bitter, während die daraus erhaltenen Derivate nicht bitter sind, beide Alkaloïde sind wirksam oder giftig, während die Derivate physiologisch unwirksam sind.

Die Alkaloïde sind löslich in Säuren und werden durch Alkalien aus jenen Lösungen präcipitirt, während die Derivate gerade umgekehrt löslich sind in Alkalien und daraus durch Säuren abgeschieden werden. Beide Derivate zeigen noch die Hauptreactionen der ursprünglichen Basis, resp. die mit Chlorwasser und Ammoniak und die mit Schwefelsäure und Kaliumdichromat. Während das Strychninderivat amorph ist, ist das von Kerner erhaltene Oxydationsproduct krystallinisch; jedoch mag erwähnt werden, dass Kerner aus dem Harn auch eine amorphe Modification abscheiden konnte, indem wei-

ter das krystallisirte Dihydroxylchinin beim Durchgang durch den thierischen Organismus auch theilweise amorph wird. Die von uns erhaltenen Resultate zeigen auch einigermaassen den Weg an, dem man bei der sub 1 erwähnten Untersuchung folgen muss, i. e. bei der Ermittelung eines etwa gebildeten Strychninoxydationsproductes in dem Harn, dem Blute oder den Geweben.

Einige vorläufige Versuche hinsichtlich der Ausschüttelung der Strychninsäure haben mir Folgendes gelehrt:

Durch Petroleumäther wird dieselbe weder aus der sauren, noch aus der ammoniakalischen Lösung aufgenommen.

Benzol nimmt sie sowohl aus der ammoniakalischen, wie aus der sauren Lösung in ziemlich grosser Quantität auf.

Chloroform nimmt aus der ammoniakalischen Lösung nur wenig, mehr dagegen aus der sauren Lösung auf.

Amylalkohol nimmt auch aus der Lösung in Ammoniak Spuren der Säure auf.

Aether nimmt aus der ammoniakalischen Lösung nur Spuren, aus der sauren Lösung hingegen etwas mehr des Stoffes auf.

Durch dieses Verhalten der Strychninsäure, im Vergleiche mit dem davon verschiedenen Verhalten des Strychnins zu Säuren und Alkalien, wird es möglich sein, beide gleichzeitig vorkommenden Stoffe zu trennen.

Hinsichtlich der Ermittelung und Trennung der zwei Stoffe habe ich schon einige Versuche angestellt, die ich später, nach fortgesetzter Untersuchung, der Oeffentlichkeit übergeben werde.

Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium zu Halle a/S.

I. Ueber das Coffeïn.[1]

(2. Mittheilung.)

Von Ernst Schmidt.

In Anschluss an die Mittheilungen, welche ich vor Kurzem nach den Versuchen von H. Biedermann über das Coffeïn machte, erlaube ich mir im Nachstehenden auszugsweise Bericht zu erstatten über eine Versuchsreihe, welche bestimmt war einen weiteren Ein-

1) Liebig's Annal. 217, 270.

blick in die Constitution des Coffeïns zu eröffnen. Da das Coffeïn seiner chemischen Natur nach als Methyltheobromin: $C^7H^7(CH^3)N^4O^2$, bezüglich als Trimethylxanthin: $C^5H(CH^3)^3N^4O^2$, aufzufassen ist, musste es von Interesse erscheinen, zu versuchen, ob es durch Einwirkung von Salzsäure nicht gelänge, dem Coffeïn Methylgruppen zu entziehen, um es auf diese Weise in Theobromin, bezüglich in Xanthin oder in Spaltungsproducte desselben überzuführen. Die nach dieser Richtung hin angestellten Versuche haben jedoch nicht zu den erwarteten Resultaten geführt. Wird Coffeïn mit Salzsäure, die bei gewöhnlicher Temperatur gesättigt ist, im zugeschmolzenen Rohre erhitzt, so findet erst bei einer Temperatur, die über 200° C. liegt, eine Einwirkung statt. Nach 6—12 stündigem Erhitzen auf 240—250° C. erstarrt jedoch der Rohrinhalt beim Erkalten theilweise zu einer krystallinischen Masse, ein Zeichen, dass eine Einwirkung der Salzsäure auf das Coffeïn stattgefunden hat. Oeffnet man alsdann die betreffenden Röhren, so entweicht unter starkem Druck ein Gas, in welchem mit Bestimmtheit nur die Anwesenheit von Kohlensäureanhydrid dargethan werden kann. Es ist jedoch mit hoher Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass sich in jenen gasförmigen Zersetzungsproducten des Coffeïns auch Kohlenoxydgas befindet, wenigstens wurde zu wiederholten Malen das Auftreten eines vorübergehend mit bläulicher Flamme brennenden Gases bemerkt —, dagegen konnte nicht beobachtet werden, dass die entweichenden Gase der nicht leuchtenden Flamme des Bunsen'schen Brenners eine Grünfärbung ertheilten. Das Reactionsproduct selbst besteht der Hauptmenge nach aus einem Gemenge von Chlorammonium, salzsaurem Methylamin und salzsaurem Sarkosin, denen Spuren von Ameisensäure und bisweilen auch geringe Mengen einer nicht näher characterisirbaren, vermuthlich in Folge secundärer Processe entstandenen Substanz beigemischt sind.

Wird das Coffeïn mit rauchender Salzsäure über 260° C. erhitzt, so findet eine theilweise Verkohlung des Reactionsproductes statt. Die Angabe von Maly und Hinteregger (Ber. d. deutsch. Ges. 14, 723), dass das Coffeïn durch Erhitzen mit conc. Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr gar nicht verändert werde, kann nur insofern eine Erklärung finden, als das Erhitzen von jenen Forschern bei einer nicht genügend hohen Temperatur vorgenommen wurde.

Das Material, welches zu den nachstehend erörterten Versuchen diente, bestand in käuflichem, aus Thee dargestelltem Coffeïn, dessen

Reinheit durch das Aeussere, den Schmelzpunkt (230, 5° C.) und durch die Analyse constatirt wurde. Zur Isolirung der im Einwirkungsproducte der Salzsäure auf Coffeïn enthaltenen Verbindungen wurde ein Theil desselben in wenig Wasser gelöst, die filtrirte Lösung mit Platinchlorid im Ueberschuss versetzt und der entstandene gelbe, körnig-krystallinische Niederschlag aus viel Wasser umkrystallisirt. Es schieden sich hierbei characteristische, wohl ausgebildete Octaëder von Ammoniumplatinchlorid ab, und erst bei weiterer freiwilliger Verdunstung resultirten Krystalle von Methylammoniumplatinchlorid, zum Theil stark glänzende, gelbe Blättchen, zum Theil orangerothe, compacte, zu Rosetten gruppirte Individuen bildend.

Da einige Vorproben gezeigt hatten, dass das Product der Einwirkung der Salzsäure auf Coffeïn ausser den Hydrochloraten des Ammoniaks und des Methylamins beträchtliche Mengen des Hydrochlorates einer Amidosäure enthielt, so wurde zu deren Isolirung ein anderer Theil des ursprünglichen Reactionsproductes zunächst durch Eintrocknen im Luftstrome möglichst von Salzsäure befreit, der Rückstand alsdann in Wasser gelöst und die Lösung so lange mit geschlämmter Bleiglätte digerirt, bis in dem Luftstrome, welcher während der Dauer letzterer Operation durch die Mischung geleitet wurde, weder Ammoniak noch Methylamin mehr nachweisbar war. Nachdem aus dem Filtraten eine geringe Menge von Chlorblei durch Zusatz feuchten Silberoxyds, aus der abermals filtrirten Flüssigkeit ein wenig Silber mittelst Schwefelwasserstoff entfernt war, resultirte eine nach dem Verdampfen syrupartige, nur langsam krystallinisch erstarrende, sauer reagirende Flüssigkeit von ausgeprägt süssem Geschmacke. Um diese Masse in eine zur Analyse geeignete Form zu bringen, wurde dieselbe mit frisch gefälltem Kupferoxyd gekocht und die tief blau gefärbte Lösung nach genügender Concentration durch Schichtung mit Alkohol, bezüglich mit Alkohol-Aether, zur Krystallisation gebracht. Die allmählich ausgeschiedenen compacten, tief lasurblau gefärbten Krystalle wurden aus Wasser umkrystallisirt. Sie haben die Zusammensetzung

$$(C^3H^6NO^2)^2Cu + 2H^2O.$$

Verbindungen der Formel $(C^3H^6NO^2)^2Cu$ sind in drei Isomeren bekannt, nämlich in Gestalt der Kupferverbindungen des α- und des β-Alanins und der Kupferverbindung des Sarkosins. Nach den Angaben, welche über diese Verbindungen vorliegen, stimmt das durch Zersetzung des Coffeïns erhaltene Kupfersalz in seiner Zu-

sammensetzung mit der des Sarkosinkupfers am besten überein. Nach den Angaben von Heintz, die ich in jeder Beziehung nur bestätigen kann, krystallisirt das α-Alaninkupfer mit 5 Mol. Krystallwasser, welche es bei 100° vollständig verliert, wogegen die entsprechende Verbindung des β-Alanins bei 100° C. an Gewicht nicht abnimmt. Bezüglich des Sarkosinkupfers macht Salkowski nur die Angabe, dass der wohl krystallisirten Verbindung die Formel $(C^3H^6NO^2)^2Cu + 2H^2O$ zukomme. Da weitere Notizen über die Eigenschaften dieser Verbindung fehlen, so hat sie Herr Dr. Pressler zur Identificirung derselben mit dem aus den Zersetzungsproducten des Coffeïns gewonnenen Salz auf meine Veranlassung aus Sarkosin, welches durch anhaltendes Kochen von Coffeïn mit Barytwasser gewonnen war, von Neuem dargestellt und analysirt. Da die hierbei ermittelten Zahlen ebenfalls zu der Formel $(C^3H^6NO^2)^2Cu + 2H^2O$ führen und auch in der Krystallform und in den Löslichkeitsverhältnissen beider Kupfersalze vollständige Uebereinstimmung obwalten, so kann es wohl keinem Zweifel unterliegen, dass die fragliche, durch Spaltung des Coffeïns mittelst Salzsäure gewonnene Amidosäure mit dem Sarkosin identisch ist.

Von organischen Säuren konnte in dem ursprünglichen Reactionsproducte nur Ameisensäure, und zwar nur in sehr geringer Menge nachgewiesen werden. Es liegt wohl die Vermuthung nahe, dass die Menge dieser als Zersetzungsproduct des Coffeïns auftretenden Säure bei Beginn der Spaltung eine weit beträchtlichere war, als nach Beendigung derselben, wo sie, ausgesetzt der vereinten Einwirkung von hoher Temperatur, starkem Druck und starker Salzsäure, jedenfalls im Wesentlichen in Kohlenoxyd und Wasser zerfiel.

Die Producte, welche bei der Spaltung des Coffeïns durch Salzsäure auftreten: Ammoniak, Methylamin, Sarkosin, Ameisensäure und Kohlensäureanhydrid, sind qualitativ die nämlichen, wie die, welche bei dem anhaltenden Kochen desselben mit den Lösungen von Baryumhydroxyd oder von Kalihydrat gebildet werden. Die Versuche von Strecker und Rosenbusch und neuerdings auch die, welche Herr Biedermann auf meine Veranlassung ausführte, zeigen jedoch, dass die Einwirkung jener Basen auf das Coffeïn in zwei Phasen verläuft, indem dasselbe in erster Linie unter Abspaltung von Kohlensäureanhydrid in Coffeïdin übergeführt wird und letzteres dann erst bei weiterer Einwirkung in Ammoniak, Methylamin, Sarkosin, Ameisensäure und Kohlensäureanhydrid zerfällt:

$$C^8H^{10}N^4O^2 + H^2O = C^7H^{12}N^4O + CO^2$$
$$C^7H^{12}N^4O + 5H^2O = NH^3 + 2NCH^5 + C^3H^7NO^2 + CH^2O^2 + CO^2.$$

Ich musste mir naturgemäss die Frage vorlegen, ob bei der Einwirkung von Salzsäure auf Coffeïn ebenfalls zunächst eine Bildung von Coffeïdin statthabe, oder ob das Coffeïnmolecül unmittelbar in jene relativ einfachen Verbindungen zerfalle. Um diese Frage zu entscheiden, habe ich zunächst versucht, die Einwirkung der Salzsäure auf Coffeïn sich bei niedrigerer Temperatur vollziehen zu lassen. Es stellte sich jedoch hierbei heraus, dass die bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Salzsäure selbst bei 200° C. noch nicht auf Coffeïn einwirkt, sondern dass erst gegen 240° C. die Zersetzung beginnt und nach Verlauf von etwa 6 Stunden beendet ist. Ist die Einwirkungsdauer eine kürzere, so findet man in dem Rohrinhalte wohl noch wechselnde Mengen von unzersetztem Coffeïn, aber kein Coffeïdin, ebensowenig wie in dem durch 6stündiges Erhitzen erzielten Reactionsproducte. Um auf Coffeïdin oder auf andere intermediäre Spaltungsproducte zu prüfen, erwies sich nach zahlreichen Versuchen das im Nachstehenden erörterte Verfahren als das zweckentsprechendste. Das durch Eintrocknen im Luftstrome von Salzsäure möglichst befreite Reactionsproduct wurde in wässeriger Lösung so lange mit geschlämmter Bleiglätte digerirt, bis in dem Luftstrome, welcher während der Operation durch die Mischung geleitet wurde, weder Ammoniak noch Methylamin mehr nachweisbar war. Nach Entfernung des in Lösung gegangenen Bleioxyds durch Schwefelwasserstoff wurde alsdann die mässig concentrirte, von Schwefelwasserstoff zuvor befreite Flüssigkeit direct mit einer zur Doppelsalzbildung ausreichenden Menge Platinchlorid versetzt und hierauf der freiwilligen Verdunstung im Vacuum überlassen. Schon nach kurzer Zeit erfolgte sodann die Abscheidung prächtiger tafelförmiger Krystalle von mehr als 1 Ctm. Länge und 1 Ctm. Breite, welche sich bei der Analyse als Sarkosinplatinchlorid herausstellten. Eine Abscheidung nadelförmiger Krystalle von Coffeïdinplatinchlorid oder eines anderen, durch abweichende Krystallform erkennbaren Doppelsalzes konnte trotz eines ziemlich reichlichen Aufwandes von Material nicht beobachtet werden. Nur in einem Falle beobachtete ich neben den erwähnten Krystallen eine geringe Menge eines anderen, zu einer strahlig-krystallinischen, in Wasser und Alkohol sehr leicht löslichen Masse erstarrenden Platindoppelsalzes, welches ich jedoch nicht in eine zur Analyse geeignete Form bringen konnte. Jeden-

falls war dasselbe nicht identisch mit dem gut krystallisirenden, in Alkohol unlöslichen Platindoppelsalze des Coffeïdins.

Um einige Anhaltspunkte über den quantitativen Verlauf der Spaltung des Coffeïns durch Salzsäure zu gewinnen, habe ich zu wiederholten Malen gewogene Mengen von Coffeïn unter obigen Bedingungen durch Salzsäure zerlegt, hierauf durch Destillation mit überschüssigem Barytwasser das gebildete Ammoniak und Methylamin ausgetrieben, alsdann die Menge dieser beiden Verbindungen durch Wägung ihrer Platindoppelsalze ermittelt und endlich auch das Mengenverhältniss des gebildeten Ammoniaks und Methylamins durch Analyse eines aliquoten Theils jener Platindoppelsalze bestimmt. Die hierbei gewonnenen Resultate bestätigen einestheils, dass bei dieser Spaltung keine Methylgruppe in Gestalt von Chlormethyl eliminirt wird, anderntheils weisen sie mit Bestimmtheit darauf hin, dass die durch Salzsäure bewirkte Spaltung des Coffeïns im Sinne nachstehender Gleichung verläuft:

$$C^8H^{10}N^4O^2 + 6H^2O = 2CO^2 + 2NCH^5 + NH^3 + CH^2O^2$$
$$+ C^3H^7NO^2.$$

Berücksichtigt man, dass das Theobromin durch Einwirkung von Salzsäure zwar qualitativ in die gleichen Producte zerlegt wird wie das Coffeïn (siehe No. III.), jedoch die Menge des gebildeten Ammoniaks zu der des Methylamins in dem molecularen Verhältnisse von 2 : 1 steht, so geht auch hieraus hervor, dass die bei der Ueberführung des Theobromins in Coffeïn in das Molecül ersterer Base eintretende Methylgruppe ein an Stickstoff gebundenes Wasserstoffatom substituirt, um alsdann bei der Spaltung als Methylamin wieder eliminirt zu werden.

Im Vorstehenden wurde bereits erwähnt, dass bei der Spaltung des Coffeïns durch Salzsäure qualitativ die gleichen Zersetzungsproducte gebildet werden, wie bei der längeren Einwirkung von Aetzbaryt oder von Aetzkali auf diese Base. Die nach dieser Richtung hin angestellten quantitativen Versuche haben gezeigt, dass die bei der Einwirkung von Salzsäure und von Aetzbaryt auf Coffeïn entstehenden Producte nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ übereinstimmen.

Die im Vorstehenden erörterten Versuche zeigen, dass es nicht gelingt, das Coffeïn durch Einwirkung von Salzsäure unter Abspaltung von Chlormethyl in Theobromin, bezüglich in Xanthin zu verwandeln, sie liefern jedoch den Beweis, dass von den vier

Stickstoffatomen des Coffeïns, entsprechend der Coffeïnformel von E. Fischer[1] und von Medicus,[2] nicht dagegen von Strecker,[3] nur eins in Gestalt eines Ammoniakrestes, die übrigen drei aber in Gestalt von Methylaminresten dem Molecül dieser Base eingefügt sind.

II. Ueber natürliches und künstliches Coffeïn.

Von Ernst Schmidt.

Die Beständigkeit und Widerstandsfähigkeit, welche das Coffeïn, das Methylderivat des Theobromins, im Gegensatze zu den ätherartigen Verbindungen, in dem Verhalten gegen Salzsäure documentirt, steht in einem gewissen Widerspruche zu der Leichtigkeit, mit der sich die Gruppe CH^3 in das Molecül des Theobromins einfügen lässt; eine Reaction, die, wie die nachstehende Notiz IV. zeigt, sich, entsprechend der Bildung ätherartiger Verbindungen, in alkalischer Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur vollzieht. Die Erwägung dieses eigenthümlichen Verhaltens legte die Vermuthung nahe, dass das auf künstlichem Wege, durch Methylirung von Theobromin erzeugte Coffeïn, trotz der Uebereinstimmung in der Zusammensetzung und in den physikalischen Eigenschaften, chemisch nicht identisch sei mit der natürlichen Base. Die Annahme einer Verschiedenheit zwischen künstlichem und natürlichem Coffeïn hat zwar nach den Angaben Strecker's (Annal. d. Chem. 118, 171), welcher ersteres als seidenglänzende, haarförmige, bei 234 — 235° C. schmelzende, sublimirbare Krystalle der Formel $C^8H^{10}N^4O^2 + H^2O$ beschreibt, nicht gerade viel Wahrscheinlichkeit für sich, immerhin schien es, in Berücksichtigung des Verhaltens dieser Base gegen Salzsäure, nicht ohne Interesse, die eventuelle Identität beider Verbindungen durch weitere Merkmale sicherer zu stützen, als dies durch Uebereinstimmung in der Zusammensetzung, dem Aeusseren und dem Schmelzpunkte möglich ist. Zu diesem Zwecke habe ich ein beträchtliches Qantum künstlichen Coffeïns theils durch Methy-

---

```
1) CH3N — CH          2) NCH3 — CO            3) NCH3 — CO — NCH3
        |     |             |       |                |              |
       CO   CN . CH3       CO      C . NCH3          C — CN        CH2
        |     |   >CO       |       ||   >CH         ||             |
   CH3N — C=N              NCH3 — C . N              N — CH2 — CO
```

1) Coffeïn nach E. Fischer.

2) Coffeïn nach Medicus.

3) Coffeïn nach Strecker.

lirung des Theobromins in alkalischer Lösung, theils aus Theobrominsilber nach den Angaben Strecker's dargestellt und dies mit dem natürlichen aus Thee bereiteten verglichen, ohne jedoch hierbei eine Verschiedenheit in der Zusammensetzung oder in der Krystallform der untersuchten Verbindungen constatiren zu können.

Das nach der Vorschrift von Strecker dargestellte Theobrominsilber entspricht in seinen Eigenschaften genau den Angaben, welche dieser Forscher über dasselbe macht. Die Zusammensetzung dieser Verbindung steht, obschon auffallender Weise bei der Mehrzahl der davon ausgeführten Analysen der Silbergehalt etwas zu niedrig gefunden wurde, am besten mit der Formel $C^7H^7AgN^4O^2$ im Einklange. Bezüglich des Wassergehaltes macht Strecker keine bestimmten Angaben; in der bezüglichen Mittheilung findet sich nur die Notiz „das gefällte Theobrominsilber enthält Wasser, welches langsam über Schwefelsäure oder bei 100°, rascher bei 120—130° entweicht." Die durch zahlreiche Analysen ermittelten Wassermengen entsprechen der Formel $2\,C^7H^7AgN^4O^2 + 3\,H^2O$.

Zur Ueberführung des Theobrominsilbers in Coffeïn wurde dasselbe nach dem Trocknen bei 150—160° C. mit einer genau aequivalenten Menge von Jodmethyl 12—24 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohre auf 100° C. erhitzt und alsdann das gebildete Coffeïn dem aus einem Gemenge von Jodsilber, Coffeïn und regenerirten Theobromin bestehenden Reactionsproducte durch kalten Alkohol entzogen. Wird zur Ueberführung des Theobrominsilbers in Coffeïn mehr als die aequivalente Menge Jodmethyl in Anwendung gebracht, so werden unter den obigen Bedingungen beträchtliche Mengen von Coffeïnmethyljodid gebildet. Da unter gewöhnlichen Verhältnissen Jodmethyl bei 100° C. auf Coffeïn nicht einwirkt, so ist die Bildung des Coffeïnmethyljodids unter obigen Bedingungen nur durch den Umstand zu erklären, dass sich das Coffeïn im Entstehungsmomente reactionsfähiger erweist, als im bereits fertig gebildeten Zustande. Nach dem Umkrystallisiren aus Wasser resultirte das künstliche Coffeïn in langen, seideglänzenden, farblosen, an der Luft verwitternden, sublimirbaren Nadeln, welche sowohl in dem Aeusseren, als auch in dem Schmelzpunkte (230,5° C.) und in den Löslichkeitsverhältnissen vollständig mit den Angaben von Strecker über künstliches und natürliches Coffeïn übereinstimmen. Die Analysen des künstlichen Coffeïns führten zu der Formel

$$C^8H^{10}N^4O^2 + H^2O.$$

Salzsaure Salze. Eine gleiche Uebereinstimmung wie die freien Basen zeigen auch in jeder Beziehung die aus künstlichem und natürlichem Coffeïn durch Lösen in starker Salzsäure und freiwilliges Verdunstenlassen über Aetzkalk dargestellten Hydrochlorate. Beide Verbindungen krystallisiren in identischen Formen des monoklinen Systems und entsprechen beide in ihrer Zusammensetzung der Formel $C^8H^{10}N^4O^2, HCl + 2H^2O$.

Coffeïnplatinchlorid. Das Platindoppelsalz des Coffeïns scheidet sich aus concentrirter Lösung in Gestalt eines orangegelben, krystallinischen Niederschlags, aus verdünnter Lösung im Form von kleinen rosettenförmig gruppirten Nadeln aus. Künstliches und natürliches Coffeïn lassen hierbei durchaus keinen Unterschied erkennen. Je nach den Bedingungen, welche bei der Abscheidung obwalten, resultiren die beiden Doppelsalze bald wasserfrei, bald wasserhaltig. Die Zusammensetzung der bei 100^0 getrockneten Salze entspricht der Formel $(C^8H^{10}N^4O^2, HCl)^2PtCl^4$.

Coffeïngoldchlorid. Die aus künstlichem und natürlichem Coffeïn dargestellten Golddoppelsalze bilden goldgelbe, glänzende Blättchen, deren Zusammensetzung im lufttrocknen Zustande der Formel $(C^8H^{10}N^4O^2, HCl + AuCl^3 + 2H^2O)$ entspricht.

Coffeïnmethyljodid. Wird künstliches und natürliches Coffeïn mit überschüssigem Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohre auf 100^0 erhitzt, so findet, wie bereits oben erwähnt wurde, bei 100^0 C. noch keine Einwirkung statt. Erhält man dagegen die Temperatur einige Stunden lang auf 130^0 C., so erstarrt nach dem Erkalten der Rohrinhalt zu einer farblosen oder gelblich gefärbten Krystallmasse. Nach dem Waschen mit kaltem starkem Alkohol und Umkrystallisiren der restirenden farblosen Masse aus Wasser resultirt die entstandene Verbindung, namentlich beim freiwilligen Verdunstenlassen ihrer Lösung, in grossen, durchsichtigen, farblosen Krystallen des triklinen Systems. Dieselben lösen sich in Wasser mit ziemlicher Leichtigkeit, werden dagegen nur wenig von starkem Alkohol, fast gar nicht von Aether gelöst. Die aus künstlichem und aus natürlichem Coffeïn dargestellten Jodmethylverbindungen zeigen sowohl in der Form, als auch in der Zusammensetzung: $C^8H^{10}N^4O^2 . CH^3J + H^2O$, und in den Löslichkeitsbestimmungen eine derartige Uebereinstimmung, dass an einer Identität beider Verbindungen nicht zu zweifeln ist. Nach den vorstehenden Versuchen kann es wohl kaum einem Zweifel unter-

liegen, dass das aus Thee dargestellte Coffeïn mit dem aus Theobromin gewonnenen identisch ist. Der Umstand, dass die Ueberführung des Theobromins in Coffeïn durch Methylirung in alkalischer Lösung vollständig der Bildung ätherartiger Verbindungen entspricht, das Verhalten des hierdurch entstandenen Coffeïns gegen Salzsäure jedoch keine Aehnlichkeit mit der Zersetzungsweise ätherartiger Verbindungen zeigt, kann mithin nicht in einer Verschiedenheit zwischen künstlichem und natürlichem Coffeïn eine Erklärung finden, sondern vielmehr mit Wahrscheinlichkeit nur darin, dass bei der Ueberführung von Theobromin in Coffeïn nicht ein Wasserstoffatom einer Hydroxylgruppe, sondern einer Imidgruppe durch CH^3 ersetzt wird, deren electronegativer, den Säurehydroxylen ähnelnder Charakter nur durch eine damit in Verbindung stehende Carbonylgruppe bedingt wird, wie es die Structurformel, welche E. Fischer für das Theobromin aufstellt, zum Unterschiede von der Strecker'schen und Medicus'schen Formel illustrirt.

III. Zur Kenntniss des Theobromins.

Von Ernst Schmidt u. Heinrich Pressler.

Nach der Entdeckung des Theobromins durch Woskresensky (Annal. d. Chem. 41, 125) und den Untersuchungen desselben durch Glasson (Annal. d. Chem. 61, 335) und durch Rochleder (Annal. d. Chem. 71, 9 und 79, 124) ist diese Base kaum jemals wieder zum Gegenstande eingehenderer Versuche gemacht worden. In Anschluss an die Untersuchungen, welche wir über das Coffeïn ausführten, schien es daher nicht ohne Interesse zu sein, auch das demselben chemisch so nahestehende Theobromin in den Bereich unserer Versuche zu ziehen, um hierdurch die lückenhafte Kenntniss dieser Base nach Möglichkeit zu ergänzen. Während der Zeit, wo wir mit der Ausführung dieser Versuche beschäftigt waren, erschienen die Arbeiten von Maly und Hinteregger über die Oxydationsproducte des Theobromins, unter Anwendung von Kaliumdichromat und Schwefelsäure, sowie die Mittheilungen von E. Fischer über das Bromtheobromin und seine Abkömmlinge, Publicationen, die uns naturgemäss veranlassten, die unsererseits auch nach diesen Richtungen hin begonnenen Versuche zu sistiren.

Darstellung. Das zu den vorliegenden Untersuchungen angewendete Theobromin war zum Theil aus verschiedenen Bezugs-

quellen käuflich erworben, zum Theil nach dem nachstehenden, sehr einfachen Verfahren aus entöltem Cacao dargestellt worden. Zu letzterem Zwecke wurde käufliche entölte Cacaomasse oder gewöhnliche Cacaomasse, die durch Auspressen möglichst von Fett befreit war, mit der Hälfte ihres Gewichts frisch bereiteten Calciumhydroxyds gemengt und die Masse alsdann am Rückflusskühler wiederholt mit Alkohol von 80 Proc. ausgekocht. Nach dem Erkalten der nahezu farblosen Filtrate scheidet sich bereits ein Theil des Theobromins in Gestalt eines rein weissen, krystallinischen Pulvers ab, während der Rest desselben, nach dem Abdestilliren des Alkohols und Eindampfen der Lösung auf ein sehr kleines Volum, als eine schwach gefärbte, jedoch durch Umkrystallisation leicht zu reinigende Masse gewonnen wird. Verschiedene andere, in der bezüglichen Literatur empfohlene Darstellungsweisen, welche der eine von uns (P.) zur Isolirung von Theobromin aus Cacaomasse und auch aus Cacaoschalen zur Anwendung brachte, lieferten nur wenig bemerkenswerthe Resultate.

Das auf obige Weise dargestellte, bezüglich durch Umkrystallisiren des käuflichen Materials gereinigte Theobromin bildete ein weisses, krystallinisches Pulver, welches nur unter dem Mikroskope die anscheinend rhombische Form der Einzeltheile erkennen liess. Die Base enthält kein Krystallwasser; sie sublimirt gegen 290° C., ohne zuvor zu schmelzen und ohne dabei eine merkliche Zersetzung zu erleiden. Die Analysen der bei 100 — 110° getrockneten Substanz führten zu der Formel $C^7H^8N^4O^2$.

S a l z e d e s T h e o b r o m i n s. Da die Angaben, welche bisher in der Literatur über die Salze des Theobromins vorliegen, nur sehr lückenhaft sind, so hat sich der eine von uns (P.) bemüht, dieselben durch einige neue Versuche zu ergänzen. Das Theobromin verbindet sich mit stärkeren Säuren zu wohl charakterisirten, meist gut krystallisirenden Salzen. Die Beständigkeit derselben ist jedoch ebenso wie die der Coffeïnsalze nur eine geringe; schon beim Zusammenbringen mit Wasser oder mit Alkohol findet eine theilweise, bisweilen auch eine vollständige Zersetzung in Base und Säure statt. Die gleiche Veränderung erleiden die Salze flüchtiger Säuren beim Erhitzen auf 100° C. Zur Darstellung dieser Verbindungen ist das Theobromin unter Anwendung von mässiger Wärme in den betreffenden concentrirten Säuren zu lösen und die erzielte Lösung dann der freiwilligen Verdunstung über Aetzkalk zu überlassen.

Bromwasserstoffsaures Theobromin: $C^7H^8N^4O^2$, HBr + H^2O, bildet farblose, durchsichtige, wohl ausgebildete, tafelförmige Krystalle, welche bei 100° C. ihr Krystallwasser und einen Theil des Bromwasserstoffs verlieren.

Salzsaures Theobromin: $C^7H^8N^4O^2$, HCl + H^2O, scheidet sich in farblosen, durchsichtigen, rosettenartig gruppirten, nadelförmigen Krystallen aus, welche durch Trocknen bei 100° C. ihren gesammten Gehalt an Krystallwasser und an Chlorwasserstoff verlieren. Nach den Angaben von Glasson soll das Hydrochlorat des Theobromins wasserfreie Krystalle bilden; die Abscheidung eines solchen Salzes ist von uns jedoch nie beobachtet worden.

Theobrominplatinchlorid. Das Platindoppelsalz des Theobromins ist bereits von Glasson dargestellt und analysirt worden. Wir können die von diesem Forscher hierüber gemachten Angaben nur bestätigen, jedoch wollen wir denselben die Beobachtung zufügen, dass das Theobrominplatinchlorid bald mit 4, bald mit 5 Mol. H^2O krystallisirt, ohne dass bei der Bildung des einen oder des anderen Salzes in den Versuchsbedingungen bemerkbare Verschiedenheiten obwalten. Das wasserfreie Salz entspricht in seiner Zusammensetzung der Formel $(C^7H^8N^4O^2, HCl)^2 PtCl^4$.

Theobromingoldchorid: $C^7H^8N^4O^2$, HCl + $AuCl^3$, scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten seiner verdünnten Lösung in gelben, büschelförmig gruppirten Nadeln aus.

Schwefelsaures Theobromin konnte nicht von constanter Zusammensetzung erhalten werden. Löst man Theobromin unter Erwärmen in mässig verdünnter Schwefelsäure auf und überlässt alsdann die Lösung im Vacuum der freiwilligen Verdunstung, so macht sich auch nach längerem Stehen keine Abscheidung von Krystallen bemerkbar. Fügt man jedoch zu dieser Lösung starken Alkohol, so scheidet sich zunächst ein voluminöser weisser Niederschlag aus, welcher sich alsbald in kleine, farblose Krystalle verwandelt. Obschon dieselben bei verschiedenen Darstellungen ihrem Aeusseren nach einen durchaus einheitlichen Charakter zeigten, lieferten sie bei der Analyse doch nur wenig übereinstimmende Resultate.

Salpetersaures Theobromin: $C^7H^8N^4O^2$, HNO^3, ist bereits von Glasson dargestellt und analisirt worden; wir können die vorliegenden Angaben nur bestätigen. Bei 100° C. verliert das Theobrominnitrat allmählich den grössten Theil seines Gehaltes an Salpetersäure.

Essigsaures Theobromin: $C^7H^8N^4O^2, C^2H^4O^2$, scheidet sich aus der Lösung des Theobromins in heisser Essigsäure beim Erkalten als ein weisser, krystallinischer Niederschlag aus. Das Theobrominacetat besitzt nur eine sehr geringe Beständigkeit; schon beim Liegen an der Luft giebt es allmählich seinen gesammten Gehalt an Essigsäure ab.

Umsetzungs- und Zersetzungsproducte des Theobromins.

Verhalten gegen Jodmethyl. Die im Vorstehenden beschriebenen Versuche über das Coffeïn haben gezeigt, mit welcher Leichtigkeit sich diese Base mit Jodmethyl zu einem gut krystallisirenden Additionsproducte vereinigt. Es war daher wohl zu erwarten, dass auch das Theobromin sich in dieser Beziehung dem Coffeïn entsprechend verhalten würde. Zahlreiche Versuche, welche wir unter verschiedenartigen Bedingungen ausführten, um das Theobromin mit Jodmethyl in Reaction zu versetzen, führten sonderbarer Weise zu vollständig negativen Resultaten. Bei aller Aehnlichkeit, welche sonst in chemischer Beziehung zwischen Coffeïn und Theobromin obwaltet, ist somit in dem Verhalten beider Verbindungen gegen Jodmethyl eine bemerkenswerthe Verschiedenheit zu constatiren. Die bei unseren Versuchen erzielten Resultate fielen gleich negativ aus, wenn das Theobromin mit Jodmethyl direct auf 100, 130 oder 160° C. 6 bis 12 Stunden lang erhitzt, oder wenn die Lösung beider Verbindungen in Alkohol von 80 Proc. am Rückflusskühler gekocht wurde, oder wenn Theobromin und Jodmethyl, gelöst in Chloroform, 14 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur mit einander in Berührung blieben. Auch bei längerem Erhitzen eines Gemisches von 1 Thl. Theobromin mit 20 Thln. Methyl- oder Aethylalkohol, mit einem Ueberschusse von Jodmethyl, findet keine Einwirkung in dem gewünschten Sinne statt. Beim freiwilligen Verdunsten der hierbei erzielten alkoholischen Lösung schied sich allerdings eine geringe Menge von Perjodiden aus, jedoch schienen letztere nur die Jodide des jodwasserstoffsauren Theobromins und nicht die eines Methyljodids zu sein.

Verhalten gegen Salzsäure. Die Einwirkung von Salzsäure auf Theobromin ist von den gleichen Gesichtspunkten aus von uns studirt worden, wie die dieser Säure auf Coffeïn (s. Abhandlung I). Die nach dieser Richtung hin angestellten Versuche haben jedoch gezeigt, dass es auf diesem Wege nicht möglich ist, vom Theobromin zum Xanthin zu gelangen, sondern dass auch das Theo-

bromin, entsprechend dem Coffeïn, in einfachere Verbindungen gespalten wird, von denen wir Ammoniak, Methylamin, Sarkosin, Kohlensäure und Ameisensäure isolirt haben. Wird Theobromin mit Salpetersäure, die bei gewöhnlicher Temperatur gesättigt ist, im zugeschmolzenen Rohr auf 200° C. erhitzt, so macht sich selbst bei 12 stündiger Einwirkung keine Zersetzung bemerkbar. Eine solche tritt erst ein, wenn die Temperatur 6 Stunden lang auf 240 bis 250° C. erhalten wird. Oeffnet man nach dem Erkalten die betreffenden Röhren, deren Inhalt dann gewöhnlich zu einer krystallinischen Masse erstarrt ist, so entweichen unter starkem Druck reichliche Mengen von Kohlensäureanhydrid; eine Entwickelung von Chlormethyl konnte nicht beobachtet werden. Steigt die Einwirkungstemperatur über 250° C., so verkohlt ein Theil der gebildeten Spaltungsproducte. Der in wenig Wasser gelöste Rohrinhalt liefert auf Zusatz einer zur Ausfällung genügenden Menge Platinchlorid ein grosses Quantum eines körnig-krystallinischen Niederschlags, aus welchem durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser leicht wohl ausgebildete Octaëder von Ammoniumplatinchlorid und glänzende Blättchen oder rosettenförmig gruppirte rhomboëdrische Krystalle von Methylammoniumplatinchlorid isolirt werden konnten.

Der Nachweis des Sarkosins in dem ursprünglichen Reactionsproducte, sowie die Untersuchung desselben auf anderweitige Spaltungsproducte gelangte in derselben Weise zur Ausführung, wie dies in der Mittheilung I über die Einwirkung von Salzsäure auf Coffeïn bereits erörtert ist. Auch hier ist es uns nur gelungen, das Vorhandensein reichlicher Mengen von Sarkosin zu konstatiren; intermediäre Zersetzungsproducte konnten, wenn man absieht von einer sehr geringen Menge eines unkrystallisirbaren, vermuthlich durch secundäre Processe gebildeten Körpers, dessen Platindoppelsalz in Wasser und Alkohol ausserordentlich leicht löslich ist, eben so wenig nachgewiesen werden, wie in den analogen Spaltungsproducten des Coffeïns. Das gebildete Sarkosin wurde als solches sowohl durch die Form, als auch durch die Analyse seines charakteristischen Kupfer- und Platindoppelsalzes gekennzeichnet.

Ameisensäure konnte in dem wässrigen Destillate des ursprünglichen Reactionsproductes nur noch in sehr geringer Menge nachgewiesen werden. Die Hauptmenge derselben dürfte wohl auch hier, ebenso wie bei der analogen Spaltung des Coffeïns, durch die vereinte Einwirkung von Druck, hoher Temperatur und starker Salz-

säure bereits vor Beendigung der Spaltung eine weitere Zerlegung erfahren haben. Oxalsäure war nicht in den Zersetzungsproducten enthalten. Die Producte, welche bei der Spaltung des Coffeïns und Theobromins durch Salzsäure gebildet werden, sind somit qualitativ die gleichen; die Zersetzung letzterer Base dürfte daher wohl im Wesentlichen im Sinne nachstehender Gleichung verlaufen sein:

$$C^7H^8N^4O^2 + 6\,H^2O = 2\,CO^2 + NCH^5$$
$$+ 2\,NH^3 + C^3H^7NO^2 + CH^2O^2$$

Um weitere Anhaltspunkte für die Richtigkeit der vorstehenden Gleichung zu gewinnen, hat der eine von uns (S.) gewogene Mengen von Theobromin durch Einwirkung von Salzsäure zerlegt und die hierbei gebildeten basischen Spaltungsproducte in einer ähnlichen Weise wie die entsprechenden Zersetzungsproducte des Coffeïns quantitativ bestimmt. Die bei diesen Versuchen ermittelten Daten liefern den Beweis, dass bei der Spaltung des Theobromins im Molecül dieser Base thatsächlich im Sinne obiger Gleichung zwei Molecüle Ammoniak und ein Molecül Methylamin liefert, dass mithin, entsprechend der Fischer'schen Theobrominformel (Annal. d. Chem. 215, 319) von den vier Stickstoffatomen des Theobromins je zwei in Gestalt von Ammoniak- und Methylaminresten in dem Molecül dieser Base vorhanden sind.

Verhalten gegen Barythydrat. Die Einwirkung von Barythydrat auf Theobromin ist von uns studirt worden, um einestheils ein dem Coffeïdin entsprechendes Theobromidin darzustellen und anderentheils, um die Endproducte, welche bei andauernder Einwirkung jenes Agens gebildet werden, kennen zu lernen. Die Untersuchungen, welche Herr Biedermann auf Veranlassung des Einen von uns in analoger Weise bei dem Coffeïn ausführte, haben gezeigt, dass es mit erheblichen Schwierigkeiten verknüpft ist, die Zeit einigermaassen zu fixiren, innerhalb welcher das Coffeïn durch Einwirkung von Barytwasser oder von alkoholischer Kalilauge in Coffeïdin verwandelt wird, ohne dass bereits eine weiter gehende Spaltung in Sarkosin, Ammoniak und Methylamin in reichem Maasse eintritt. Die gleichen Schwierigkeiten machen sich auch bei der entsprechenden Behandlung des Theobromins bemerkbar. Zur Darstellung eines dem Coffeïdin homologen Theobromidins haben wir die Einwirkung des Barytwassers mit Theobromin bald nach längerer, bald nach kürzerer Zeit unterbrochen, ohne dass es uns jedoch nach Entfernung des Aetzbaryts gelungen ist, eine Verbindung zu isoliren, welche durch

ihr Verhalten auf eine Identität mit dem gesuchten Theobromidin hingewiesen hätte. Nur bei einem dieser Versuche resultirte nach etwa 12stündiger Einwirkungszeit eine geringe Menge einer derartigen Base, die jedoch bei mehreren anderen, nach Möglichkeit unter denselben Bedingungen angestellten Versuchen, nicht wieder beobachtet wurde. In Ermangelung genügender Mengen des etwas kostbaren Ausgangsmaterials haben wir uns daher vorläufig begnügt, die Endproducte der Einwirkung von Aetzbaryt auf Theobromin zu studiren. Zu diesem Zwecke wurde Theobromin mit der wässrigen Lösung der 10fachen Gewichtsmenge Aetzbaryt so lange am Rückflusskühler gekocht, bis eine Entwicklung von Ammoniak und Methylamin nicht mehr zu beobachten war. Bei Anwendung von 5 g. Theobromin war hierzu ein Zeitraum von 34—40 Stunden erforderlich. Schon nach kurzer Dauer des Kochens trübt sich die Mischung in Folge einer Ausscheidung von Baryumcarbonat, die in dem Maasse zunimmt, wie die Zersetzung des Theobromins vorschreitet. Die Anwesenheit von Ammoniak und Methylamin in den während der Einwirkung entweichenden Gasen lässt sich leicht darthun, wenn man dieselben in salzsäurehaltigem Wasser auffängt und die gebildeten Chlorhydrate in Platindoppelsalze verwandelt. Aus der genügend verdünnten Lösung scheidet sich alsdann zunächst das Ammoniumplatinchlorid in octaëdrischen Formen aus, während das Methylammoniumplatinchlorid erst bei weiterer Verdunstung in Blättchen oder in rosettenförmig gruppirten Rhomboëdern auskrystallisirt.

Nach Beendigung der Einwirkung von Barythydrat auf Theobromin haben wir zur Isolirung der gebildeten Spaltungsproducte die filtrirte Lösung zunächst durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure vom unzersetzten Aetzbaryt befreit, hierauf nach Entfernung des geringen Schwefelsäureüberschusses durch Digestion mit Baryumcarbonat die filtrirte Flüssigkeit eingeengt und im Vacuum der Krystallisation überlassen. Da jedoch das schliesslich restirende dickflüssige, sauer reagirende und dabei angenehm süss schmeckende Liquidum nur wenig Neigung zur Krystallbildung zeigte, so haben wir schliesslich dasselbe, da wir darin eine Amidosäure vermutheten, durch Kochen mit frisch gefälltem Kupferhydroxyd in ein Kupfersalz verwandelt und die dabei resultirende tiefblau gefärbte Lösung desselben alsdann der Krystallisation überlassen. Die allmählich ausgeschiedenen, compacten, lasurblauen Krystalle erwiesen sich durch die Form und durch die Zusammensetzung als reines Sarkosinkupfer:

$(C^3H^6NO^2)^2Cu + 2\,H^2O$. Ausser Sarkosin enthielt die von Aetzbaryt befreite Flüssigkeit nur noch reichliche Mengen von Ameisensäure, welche in dem wässrigen Destillate desselben leicht durch die üblichen Reactionen nachzuweisen war. Die durch anhaltendes Kochen mit Aetzbaryt aus dem Theobromin gebildeten Zersetzungsproducte: Kohlensäureanhydrid, Ammoniak, Methylamin, Sarkosin und Ameisensäure sind somit qualitativ dieselben, welche das Coffeïn unter den entsprechenden Bedingungen liefert, und welche aus Theobromin durch Einwirkung von Salzsäure gebildet werden. Die durch Aetzbaryt bewirkte Zersetzung des Theobromins dürfte mithin durch dieselbe Gleichung auszudrücken sein, welche die Spaltung dieser Base durch Salzsäure illustrirt.

Verhalten gegen Brom. Da das von Weidel (Annal. d. Chem. 158, 353) aus dem Fleischextracte gewonnene Carnin in seiner empirischen Formel vom Theobromin nur durch einen Mehrgehalt von einem Atom Sauerstoff unterscheidet:

$C^7H^8N^4O^2$, Theobromin,

$C^7H^8N^4O^3$, Carnin,

so schien es nicht ohne Interesse zu sein, durch den Versuch zu ermitteln, ob das Carnin thatsächlich als Oxytheobromin aufzufassen sei. Wir hatten zu diesem Zwecke das Theobromin in ein Monobromproduct verwandelt, welches wir durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd in ein Hydroxylderivat überzuführen und eventuell mit dem Carnin zu vergleichen gedachten. Wir haben jedoch die bezüglichen Arbeiten abgebrochen, um nicht mit den Untersuchungen von E. Fischer, welche während der Ausführung unserer Versuche zur Publication gelangten, zu collidiren. Das durch directe Einwirkung von Brom auf Theobromin erhaltene Substitutionsproduct stimmt in seinen Eigenschaften und in seiner Zusammensetzung mit dem von E. Fischer beschriebenen Monobromtheobromin: $C^7H^7BrN^4O^2$, überein.

Verhalten gegen Salpetersäure. Das Verhalten des Theobromins gegen Salpetersäure ist dem des Coffeïns sehr ähnlich. Uebergiesst man Theobromin mit der 5 fachen Menge concentrirter Salpetersäure, kocht die resultirende Lösung in einer aufrecht stehenden Retorte bis auf ein kleines Volum ein und verdunstet schliesslich den Rückstand im Wasserbade, so verbleibt eine Masse, welche Amalinsäure oder eine in dem Verhalten gegen Ammoniak und gegen Aetzbaryt dieser Säure gleichende Verbindung enthält. Wird

hierauf dieser Rückstand von neuem so lange mit starker Salpetersäure gekocht, bis eine Probe der Lösung nach dem Eindampfen die Amalinsäurereaction nicht mehr zeigt, so findet unter Entwickelung von Kohlensäureanhydrid eine weitere Zersetzung statt, als deren Producte Methylparabansäure und Methylamin hervorgehen. Letzteres Reactionsproduct bleibt alsdann nach dem Verdunsten im Wasserbade gewöhnlich als eine zerfliessliche, strahlig-krystallinische Masse, der die beigemengte Methylparabansäure leicht durch wiederholte Extraction mit Aether entzogen werden kann. Durch Umkrystallisiren des Aetherverdunstungsrückstandes aus Wasser resultirt die Methylparabansäure leicht in farblosen, bei 148° C. schmelzenden Krystallen, deren Eigenschaften mit den Angaben von Maly und Hinteregger, sowie von Andreasch übereinstimmen. Die Menge der gebildeten Methylparabansäure: $C^3H(CH^3)N^2O^3$, ist, anscheinend je nach der längeren oder kürzeren Einwirkung der Salpetersäure, eine sehr variable. Bisweilen war die Ausbeute daran eine sehr gute, bisweilen wurden jedoch auch nur Spuren davon gewonnen.

Der von Methylparabansäure durch Ausschütteln mit Aether befreite Rückstand enthielt nur das Nitrat des Methylamins, nicht dagegen das des Ammoniums. Sowohl die Form des auf Zusatz von Platinchlorid ausgeschiedenen Doppelsalzes, sowie auch die Analysen der verschiedenen, durch allmähliches Verdunstenlassen erzielten Krystalle zeigten, dass bei der unter obigen Bedingungen stattfindenden Einwirkung der Salpetersäure auf Theobromin kein Stickstoff in Gestalt von Ammoniak eliminirt wird. Als Endproducte der Einwirkung der Salpetersäure sind somit nur Kohlensäureanhydrid, Methylparabansäure und Methylamin gebildet worden. Die gleichen Producte wurden von Maly und Hinteregger auch bei der Oxydation des Theobromins mittelst Chromsäure beobachtet, nur mit dem Unterschiede, dass jene Forscher hierbei noch die Bildung von Ammoniak constatirten, die bei der Einwirkung der Salpetersäure nicht stattfindet. Die Gleichung, welche Maly und Hinteregger für die Oxydation des Theobromins aufstellen:

$$C^7H^8N^4O^2 + 2H^2O + 3O = C^4H^4N^2O^3 + 2CO^2 + NCH^3 + NH^3$$

vermag somit nicht den Vorgang zu illustriren, welcher sich bei der Oxydation des Theobromins mittelst Salpetersäure vollzieht. Die überaus wechselnde Ausbeute an Methylparabansäure, welche wir bei unseren Oxydationsversuchen erzielten, hat uns veranlasst, die

begonnenen quantitativen Versuche zu sistiren. Wir müssen es daher dahingestellt sein lassen, ob die nachstehende Gleichung thatsächlich dem beobachteten Oxydationsvorgange entspricht:

$$C^7H^8N^4O^2 + 3H^2O = C^4H^4N^2O^3 + CO^2 + 2NCH^5.$$

Da von Maly und Hinteregger bei der Oxydation des Coffeïns mittelst Chromsäure in entsprechender Weise die Bildung von Dimethylparabansäure, Kohlensäureanhydrid, Methylamin und Ammoniak beobachtet wurde, schien es von Interesse zu sein, zu constatiren, ob auch in den Producten der Einwirkung der Salpetersäure auf jene Base Ammoniak neben Dimethylparabansäure und Methylamin enthalten sei oder nicht. Die betreffenden Versuche haben gezeigt, dass in Uebereinstimmung mit den Angaben früherer Beobachter hierbei zunächst Amalinsäure entsteht und erst bei weiterer Einwirkung der Salpetersäure, unter Entwickelung von Kohlensäureanhydrid, Dimethylparabansäure und Methylamin, jedoch kein Ammoniak gebildet wird.

Die bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Theobromin und auf Coffeïn gebildeten Zersetzungsproducte stehen somit, ähnlich wie die bei der Einwirkung von Chromsäure erzeugten Verbindungen, zu einander in naher Beziehung. Während Theobromin hierbei Kohlensäureanhydrid, Methylamin und Methylparabansäure liefert, giebt das Coffeïn unter analogen Bedingungen zur Bildung von Kohlensäureanhydrid, Methylamin und Dimethylparabansäure Veranlassung.

IV. Ueber Umwandlung von Theobromin in Coffeïn.

Von Ernst Schmidt und Heinrich Pressler.

Im Vorstehenden haben wir erörtert, dass es uns nicht gelungen ist, das Theobromin direct mit Jodmethyl in Reaction zu setzen. Wesentlich anders gestaltet sich das Resultat, wenn Theobromin und Jodmethyl bei Gegenwart von Kalihydrat auf einander einwirken. Fügt man zu der klaren Flüssigkeit, welche beim Uebergiessen von Theobromin mit einer schwach erwärmten alkoholischen Lösung von Kalihydrat und tropfenweisem Zusatz von Wasser resultirt, nach dem Erkalten Jodmethyl zu, so wird schon nach kurzem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur Coffeïn, wenn auch nur in verhältnissmässig geringer Menge, gebildet. Die Ausbeute an jener Verbindung ist eine sehr reichliche, wenn die in der angedeuteten Weise bereitete

alkoholische Lösung äquivalenter Mengen von Theobromin, Kalihydrat und Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohre einige Zeit lang auf 100° C. erhitzt wird. Die hierbei stattfindende Umwandlung des Theobromins in Coffeïn:

$$C^7H^8N^4O^2 + KOH + CH^3J = C^7H^7(CH^3)N^4O^2 + KJ + H^2O$$

ist keine quantitative, da sich ein Theil des Theobromins der Umsetzung entzieht. Das hierbei gebildete Coffeïn kann der bei mässiger Wärme eingetrockneten Masse durch Behandlung mit kaltem Benzol oder Chloroform leicht entzogen werden. Die aus Wasser umkrystallirte Base stimmt in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften mit dem aus Thee, bezüglich aus Theobrominsilber und Jodmethyl dargestellten Coffeïn vollständig überein.

V. Ueber das Vorkommen von Coffeïn im Cacao.

Von Ernst Schmidt.

Bei der Darstellung von Theobromin aus entöltem Cacao nach dem in Abhandlung III. beschriebenen Verfahren machte ich die Beobachtung, dass sich aus den letzten Mutterlaugen geringe Mengen von langen, nadelförmigen Krystallen ausschieden, die in ihrem Aeusseren und sonstigen Verhalten vollständig mit dem des Coffeïns übereinstimmten. Durch Lösen in kaltem Benzol und Umkrystallisiren des Verdunstungsrückstands aus heissem Wasser liess sich das fragliche Coffeïn leicht in vollständiger Reinheit isoliren. Die Analyse der auf diese Weise dargestellten seidenglänzenden, bei 230,5° C. schmelzenden Krystalle zeigte, dass in denselben in der That nur reines Coffeïn vorlag.

Diese Untersuchungen waren beendet, als ich in dem kürzlich erschienenen Buche von James Bell „Analyse und Verfälschung der Nahrungsmittel, übersetzt von Carl Mirus“ eine Notiz fand, dass im Trinidadcacao bis zu 0,35 Proc. reinen theïnähnlichen Alkaloïds mit einem Stickstoffgehalte von 25,48 Proc. vorkomme (Coffeïn enthält im wasserfreien Zustande 28,86, im wasserhaltigen 26,41 Proc. N). Um letztere Base näher kennen zu lernen, habe ich dieselbe aus Trinidadcacao, wie oben angedeutet ist, isolirt, jedoch gefunden, dass auch sie mit dem Coffeïn identisch ist. Sie bildet in Uebereinstimmung mit letzterem lange, seidenglänzende, bei 230,5° C. schmelzende Nadeln von der Zusammensetzung $C^8H^{10}N^4O^2 + H^2O$. Das

aus dieser Base dargestellte Golddoppelsalz entspricht ebenfalls, sowohl in seinem Aeusseren, als auch in seiner Zusammensetzung vollständig dem Coffeïngoldchlorid. Die Analyse dieser aus goldglänzenden Blättchen bestehenden Verbindung führte zu der Formel

$$C^8H^{10}N^4O^2, HCl + AuCl^3 + 2H^2O.$$

Bei der quantitativen Bestimmung des Theobromins im Cacao (siehe mein Lehrbuch der pharmac. Chemie II, 1064) würde das Coffeïn als Theobromin mit zur Wägung gebracht werden. Um beide Basen eventuell von einander zu trennen, eine Operation, die für die Praxis des Nahrungsmittelchemikers wohl kaum in Betracht kommen wird, dürfte die verschiedene Löslichkeit derselben in kaltem Benzol wohl mit Vortheil zu verwenden sein. Die Extraction der mit Calciumhydroxyd gemischten Cacaomasse durch Chloroform lässt sich ebenso wie die entsprechende Extraction von Kaffee oder von Thee zum Zweck der Bestimmung des Coffeïns mit Vortheil in dem Soxhlet'schen Extractionsapparate bewerkstelligen. Die zu extrahirende Masse ist jedoch durch Auflegen eines geeigneten Gegenstandes etwas zu beschweren, da andernfalls die Papierhülse nebst Inhalt durch das verdichtete Chloroform häufig gehoben wird.

VI. Kleine Notizen.

Von Ernst Schmidt.

a) Thonerdehaltiger Safran.

Im vorigen Winter wurde mir von einer befreundeten Firma eine Probe Safran mit dem Bemerken übermittelt, mich über die Beschaffenheit derselben äussern zu wollen. Sah man ab von den Calendulablüthen, welche in nicht unbeträchtlicher Menge in der vorliegenden Probe enthalten waren, so liess der fragliche Safran weder im trocknen, noch im aufgeweichten Zustande irgend etwas Verdächtiges mit unbewaffnetem Auge erkennen. Auch das Färbungsvermögen schien ein durchaus normales zu sein; ebenso bewegte sich der Gehalt an hygroscopischer Feuchtigkeit und an Aschenbestandtheilen innerhalb der üblichen Grenzen, wie Herr Apotheker P. Soltsien, welcher die weitere Untersuchung jener Probe auf meinen Wunsch übernahm, constatirte. Dagegen machte bei weiterer Prüfung Herr Soltsien die interessante Beobachtung, dass in dem fraglichen Safran ein Aluminiumsalz enthalten war, dessen

Anwesenheit sich leicht qualitativ, nach dem Verpuffen mit Salpeter, constatiren liess. Die Menge von Aluminiumhydroxyd, welche hierbei nach den üblichen Methoden zur Abscheidung gelangte, war jedoch nur eine verhältnissmässig sehr geringe, so dass es gewagt erscheinen musste, auf Grund derselben auf eine Imprägnirung des fraglichen Safrans mit Alaun- oder Aluminiumsalzlösung zu schliessen.

Da das Vorkommen von Aluminiumverbindungen im Pflanzenreiche bisher mit Sicherheit nur in einigen Lycopodiaceen und in Rubus arcticus bekannt ist, so schien es unter den obwaltenden Umständen nicht ohne Interesse zu sein, einen notorisch ächten, unverfälschten Safran in der gleichen Richtung zu untersuchen. Ein von gedachter Firma zu diesem Zwecke direct aus Südfrankreich bezogener Safran, von welchem mir eine Probe als ächt übermittelt wurde, lieferte jedoch sonderbarer Weise das gleiche Untersuchungsresultat, welches Herr Soltsien bereits bei den früheren, als fraglich bezeichneten Safranprobe erzielt hatte. Die Menge des aus jener zweiten Probe abgeschiedenen Aluminiumhydroxyds war, wie die nachstehenden Zahlen zeigen, sogar etwa die gleiche, wie die, welche aus dem verdächtigen Safran isolirt werden konnte. Ich muss es daher auch hier dahingestellt sein lassen, ob es sich bei dem ermittelten geringen Aluminiumgehalte um einen normalen Safranbestandtheil oder um eine Verfälschung, etwa eine Imprägnirung der beigemengten Calendulablüthen mit Aluminiumsalzlösung, handelt. Die betreffende Safranprobe (ich will dieselbe als Probe I, die früher untersuchte als Probe II bezeichnen) war mir zwar durch zweite Hand als ächt übermittelt worden, indessen dürfte dies noch nicht genügen, um dieselbe als wirklich ächt anzusprechen. Ich theile diese ganz beiläufig gemachten Beobachtungen nur mit, um vielleicht einem anderen Fachgenossen, der über notorisch ächten, unverfälschten Safran verfügt, Veranlassung zu geben, bei einer eventuellen Untersuchung desselben auf einen Gehalt an Aluminiumverbindungen zu achten.

Den nachstehenden Gehalt an Aluminiumoxyd habe ich in der Weise ermittelt, dass ich etwa 1 g. des zu untersuchenden Safrans vorsichtig, nach und nach in Salpeter, welcher in einem Silbertiegel zum Schmelzen erhitzt war, eintrug und aus der verpufften Masse dann das Aluminium isolirte. Zu letzterem Zwecke wurde die Schmelze in Wasser gelöst, die Lösung mit Salzsäure angesäuert, die Flüssigkeit zur Entfernung von salpetriger Säure erwärmt und hierauf

mit absolut thonerdefreier Natronlauge[1] (aus Natrium bereitet) bei mässiger Wärme in einem Silbergefässe übersättigt. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit von dem gebildeten, der Menge nach sehr geringen Niederschlage (N) abfiltrirt, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert und das vorhandene Aluminium durch Ammoniak in sehr geringem Ueberschuss gefällt. Zur Vermeidung von jedem Verluste ist der geringe Niederschlag (N) zuvor nochmals in Salzsäure gelöst, die Lösung abermals mit Natronlauge übersättigt und das Filtrat dann mit obigem vereinigt worden. Das nach längerem Absetzen gesammelte und ausgewaschene Aluminiumhydroxyd wurde schliesslich, um es vollständig von Alkali zu befreien, nochmals in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak im geringen Ueberschusse gefällt.

Die Analyse der beiden Safranproben ergab:

	I.	II.
Wasser (bei 100 — 105° getrocknet) . . .	9,66 Proc.	9,59 Proc.
Asche	5,97 -	7,38 -
Bestandtheile, die in heissem Wasser lösl. sind	56,76 -	57,40 -
Al^2O^3	0,115 -	0,123 -

b) Zinnhaltige Salzsäure.

Als ich vor Kurzem eine käufliche reine Salzsäure vom spec. Gew. 1,190 mittelst Schwefelwasserstoff auf Arsen prüfen liess, machte sich zunächst eine schwache gelbliche Färbung und beim Erwärmen der Flüssigkeit die Abscheidung einer geringen Menge eines gelben Niederschlags bemerkbar. Es lag wohl zunächst nahe, den fraglichen Niederschlag als Schwefelarsen anzusprechen; es stellte sich jedoch diese Annahme als eine irrthümliche heraus, da einestheils die betreffende Salzsäure sich bei der Prüfung mit Bettendorf'schem Reagens als arsenfrei erwies, und anderntheils der fragliche Niederschlag von Ammoniak- und Ammoniumcarbonatlösung nicht aufgelöst wurde. Die nähere Untersuchung einer etwas grösseren Menge dieses Niederschlags, welche aus 1 Ko. der betreffenden Säure dargestellt wurde, kennzeichnete denselben als reines Zinnsulfid.

Bezüglich des Ursprungs des aufgefundenen Zinns liegt wohl die Vermuthung nahe, dass die betreffende Salzsäure bei der Darstellung durch Zusatz von Zinnchlorür von Arsen befreit, bei der darauf folgenden Destillation aber die ersten, zinnchloridhaltigen Antheile nicht genügend gesondert waren.

---

1) Dieselbe war zuvor mit peinlicher Sorgfalt geprüft worden.

c) Baryumhaltiges Bromammonium.

Ein käufliches Bromammonium, welches kürzlich im hiesigen Laboratorium zur Untersuchung gelangte, enthielt auffallender Weise einen sehr beträchtlichen Gehalt an löslichem Baryumsalz. Die wässerige, 1 : 20 bereitete Lösung lieferte auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure einen starken, aus Baryumsulfat bestehenden Niederschlag. Wie das Baryumsalz in das untersuchte, in seinem Aeusseren untadelhafte Präparat gelangt ist — der Salmiak enthält ja bisweilen sehr geringe Mengen von Baryumsulfat, gelegentlich wohl auch einmal eine Spur von Chlorbaryum —, muss ich dahingestellt sein lassen.

B. Monatsbericht.

Ueber die Ursache der Rothfärbung der reinen Carbolsäure hat W. Meyke eine Reihe von Versuchen angestellt und glaubt auf Grund derselben als bestimmt aussprechen zu dürfen, dass weder der Ammoniumnitritgehalt der Atmosphäre, wie Hager vermuthet, noch ein Kupfergehalt oder eine Verunreinigung der Carbolsäure mit Rosolsäure die Ursache der Rothfärbung ist, dass diese Erscheinung vielmehr durch die Aufbewahrung der Säure in bleihaltigen Glasgefässen hervorgerufen wird.

Schon Finzelberg (Pharm. Centralh. XXI. 77) hatte die Vermuthung ausgesprochen, dass die Masse des Glases des Aufbewahrungsgefässes mit der Rothfärbung der Säure im Zusammenhang zu stehen scheine. Als Aufbewahrungsgefässe für die reine Carbolsäure eignen sich nach M. am besten verzinnte Blechflaschen. *(Pharm. Zeit. f. Russl., 1 883, No. 27.)* *G. H.*

Prüfung von Hydrargyram oxydatum auf Salpetersäure. — Nach E. Mylius gelingt es nicht, nach der von der Pharmakopöe gegebenen Prüfungsvorschrift Salpetersäure im Quecksilberoxyd zu entdecken, weil, wie es scheint, die im Präparat etwa vorhandenen Spuren von Salpetersäure in das entstehende schwefelsaure Quecksilber mit überzugehen scheint, die überstehende Flüssigkeit dagegen frei von Salpetersäure ist. Zur Entdeckung von Salpetersäure im HgO benutzt, man daher zweckmässiger die bekannte Methode, nach welcher man das Oxyd in einem Glasröhrchen erhitzt, während ein angefeuchtetes blaues Lackmuspapier in die Mündung des Röhrchens geklemmt ist.

Uebrigens kann, wie Schlickum gezeigt hat, auch im Cuprum oxydatum ein etwaiger Gehalt von Salpetersäure nicht gefunden werden, wenn man auf dieselbe nur nach Vorschrift der Pharmakopöe prüft. *(Pharm. Centralh. XXIV. 342.)* *G. H.*

Phenolphtaleïn als Indicator. — So empfindlich das Phenolphtaleïn gegen die sogenannten fixen Basen ist, so wenig präcis reagirt dasselbe nach den Beobachtungen von H. Beckurts auf Ammoniak, weil bei der Titration einer Säure mit Ammoniak und umgekehrt der Uebergang von roth in farblos und von farblos in roth kein plötzlicher und die Intensität der Rothfärbung beim Vorwalten des Ammoniaks Anfangs eine geringe ist und erst mit der Menge des überschüssigen Ammoniaks zunimmt, so dass man im Zweifel bleibt, wann die Sättigung einer ammoniakalischen Flüssigkeit mit einer Säure vollständig ist. Das Phenolphtaleïn ist deshalb bei der Titration ammoniakhaltiger Flüssigkeiten, also auch des Liquor Ammonii caust. nach Vorschrift der Pharmakopöe nicht brauchbar, es empfiehlt sich vielmehr, die Cochenilletinctur als Indicator zu verwenden. Beispielsweise verbrauchten 50 C.C. eines genau 2,99 Proc. NH^3 enthaltenden Salmiakgeistes bei Anwendung von Cochenille 17,6 C.C. Normalsäure = 2,99 Proc. NH^3, vom Phenolphtaleïn aber 17,0 C.C. Normalsäure = 2,89 Proc. NH^3 und in zwei weiteren Bestimmungen 16,8 C.C. Normalsäure = 2,85 Proc. NH^3. *(Pharm. Centralh. XXIV. 333.)* *G. H.*

Auf das Phenacetolin als Indicator in der Alkalimetrie macht H. Beckurts wiederholt aufmerksam; dasselbe (vergl. Archiv Band 220, Seite 366) ist dadurch ausgezeichnet, dass es zur Bestimmung von kaustischen Alkalien und alkalischen Erden neben den kohlensauren Salzen verwendet werden kann. Das Phenacetolin ist, wie B. annimmt, eine Phenolsäure, die also neben dem Carboxyl noch ein Hydroxyl enthält und giebt mit kohlensauren Salzen rothgefärbte neutrale Salze, mit Aetzalkalien und alkalischen Erden farblose basische Salze, in welchen letzteren der Wasserstoff des Carboxyls und Hydroxyls durch Metall ersetzt wurde.

Versetzt man z. B. eine Lösung, die neben einem kohlensauren Alkali Aetzalkali enthält, mit einigen Tropfen des Indicators, so wird diese kaum gelblich gefärbt, sobald aber durch die Säure alles Aetzalkali gesättigt ist, schlägt diese Farbe deutlich in Rosa um, bei weiterem Zusatz der Säure wird die Rosafärbung noch intensiver, in dem Augenblick, wo alles kohlensaure Alkali gesättigt ist, geht die rothe Färbung in Gelbroth und plötzlich in Goldgelb über. Die bis zum Eintritt der Rothfärbung verbrauchte Menge der Säure entspricht der Menge des Aetzalkalis, die bis zum Verschwinden der rothen Färbung verbrauchte Menge der des kohlensauren Alkalis.

Die von B. mit diesem Indicator ausgeführten Bestimmungen ergaben ganz vorzügliche Resultate.

Auch das Ammoniumsalz des Phenacetolins ist roth gefärbt, so dass das Reagens auch zur Titration von Ammoniak benutzt werden kann. Ueberhaupt ist das Phenacetolin ein sehr scharfes Reagens auf Ammoniak. Ein mit der Lösung desselben befeuchteter Papierstreifen färbt sich durch die geringste Menge von in der Luft befindlichem Ammoniak rosaroth. *(Pharm. Centralh. XXIV. 334.)*

G. H.

Sode de Taxe. — Unter dieser Bezeichnung und begleitet von einer ebenso vielversprechenden wie verdächtigen Anpreisung kam R. Kayser ein Entsäuerungsmittel für Weine zu Händen, welches bei der Untersuchung folgende Zusammensetzung ergab:

Calciumcarbonat (CO^3Ca) . .	47,75	Proc.
Magnesia (MgO)	5,80	-
Kaliumcarbonat (CO^3K^2) . .	19,64	-
Natriumcarbonat (CO^3Na^2) . .	2,24	-
Eisenoxyd (Fe^2O^3)	0,70	-
Sand und Thon	0,71	-
Wasser und organische Substanz	24,80	-

Ferner waren noch geringe Mengen Schwefelsäure, Chlor und Phosphorsäure vorhanden.

Das Präparat dürfte sonach nichts weiter sein, als eine ungereinigte Pottasche, versetzt mit kohlensaurem Kalk. Aus der Zusammensetzung ergiebt sich von selber, dass eine beträchtliche Quantität Mineralstoffe dem entsäuerten Weine verbleiben muss, sehr oft ausser den übrigen sogar nicht unwesentliche Mengen von Kalk, da die Weine meist nicht die erforderliche Menge Weinsteinsäure enthalten, um den zugesetzten und gelösten Kalk wieder vollständig als neutrales Tartrat zur Abscheidung zu bringen.

Es wird sonach auf Weine zu achten sein, die anormale Verhältnisse ihrer Mineralstoffe zeigen, da jedenfalls die Sode de Taxe oft genug zur Verwendung kommen wird. *(Répert. anal. Chem. 1883. No. 14.)*

G. H.

Eine neue Waage. — Um das Aufsetzen kleinerer Gewichte als 1 g. auf die Waagschale zu vermeiden, hat J. Krutwig in Lüttich eine Waage construirt, an welcher mit dem Waagebalken auf der Gewichtsseite zwei Längsleisten verbunden sind, welche ebenso wie auch der Waagearm selbst mit einer Zehnertheilung versehen sind. So können gleichzeitig drei Reiterchen aufgesetzt werden, welche in ihrer äussersten Stellung 1 g., 0,1 g., und 0,01 g. auf die Waagschale reducirt darstellen. Durch entsprechendes Versetzen derselben mittels eines Schiebers kann man daher jeden beliebigen Theil eines Grammes bis auf 0,0001 g. abwägen; auf die

Waagschale selbst brauchen nur ganze Gramme aufgelegt zu werden, wodurch die zu einer Wägung nöthige Zeit bedeutend abgekürzt wird. *(Dingler's Journal. Band 249, Heft 2.)* *G. H.*

Die Bakteriengährung des Glycerins studirte Agostino Vigna. 2200 g. Glycerin wurden mit verdünnten wässerigen Lösungen von 22 g. Kaliumphosphat und 44 g. Ammoniumtartrat versetzt, das Ganze mit Brunnenwasser auf 40 L. gebracht, $CaCO^3$ und einige C. C. fermentirender Ammoniumtartratlösung hierzu gegeben und bei 20 — 25° zwei Monate lang stehen gelassen. Es erfolgte eine regelmässige Gasentwicklung von CO^2 und Wasserstoff. Nach Beendigung derselben wurde die Flüssigkeit destillirt und das Destillat wiederholt, zuletzt über Pottasche rectificirt. Verfasser erhielt 270 g. Rohalkohol, welche durch fraktionirte Destillation in normalen Butylalkohol (196 g.) und Aethylalkohol getrennt werden konnten. Die Gährung des Glycerins mit den Bakterien des Ammoniumtartrats liefert somit eine einfache und vortheilhafte Methode, normalen Butylalkohol darzustellen. *(Ber. d. d. chem. Ges. 16, 1438.)* *C. J.*

Löslichkeit einiger Quecksilberverbindungen in Benzin. — Franchimont hat gefunden, dass sich Quecksilberbromür etwas in kaltem Benzin löst, bedeutend mehr in warmem, woraus es beim Verdunsten sehr schön krystallisirt. Ebenso verhalten sich Quecksilberchlorür und -jodür, dagegen lösen sich die entsprechenden Blei- und Kupferverbindungen nicht. *(Beibl. Ann. Phys. Chem. 7, 439.)* *C. J.*

Die Wirkung des Oeles auf eine stürmische See. — Nach J. Aitken beruhigt das Oel nicht direkt die Wellen, sondern verhindert die Bildung derselben bei ruhigem und bei bewegtem Wasser. Experimentell wurde beobachtet, dass das Oel das unregelmässige Forttreiben der oberflächlichen Schicht, die die kleinen Wellen erzeugt, durch den Wind verhindert, und dass die Wirkung des Oels auf die Oberflächenspannung eine derartige ist, dass die Oberflächenschicht mit nahezu gleicher Geschwindigkeit vorwärts getrieben wird, wodurch eben die Bildung der kleinen Wellen verhindert wird. *(Beibl. Ann. Phys. Chem. 7, 439.)* *C. J.*

Ueber Cellulosegährungen berichtet H. Tappeiner.

I. Cellulose-Sumpfgasgährung stellt sich ein in einprocentiger neutraler Fleischextractlösung, die gereinigte Baumwolle oder Papierbrei suspendirt enthält und mit etwas Inhalt vom Pansen inficirt wird. Die hierbei entwickelten Gase bestehen aus CO^2, CH^4 und Spuren von H^2S. Das Verhältniss zwischen CO^2 und CH^4 erfährt im Verlaufe der Gährung eine Aenderung in der Weise,

dass die Menge von CO^2 ab-, von CH^4 zunimmt. Anfangs ungefähr $CH^4 : CO^2 = 1 : 7{,}2$, später $CH^4 : CO^2 = 1 : 3{,}4$.

Nach Schluss der Gährung findet man die Reaction regelmässig sauer. In der Flüssigkeit wurden als fernere Gährungsproducte Aldehyd und reichliche Mengen von niederen Fettsäuren und zwar vorwiegend Essigsäure, daneben aber auch Buttersäure nachgewiesen.

II. Cellulose-Wasserstoffgährung wird beobachtet, wenn die neutrale Fleischextractlösung durch eine schwach alkalische ersetzt wird. Es entwickeln sich reichliche Mengen von Gas, welche vom Anfang bis zum Ende neben Spuren von H^2S nur aus CO^2 und H bestehen.

Die Untersuchung der sonstigen, bei der Cellulose-Wasserstoffgährung entstehenden Producte führte merkwürdigerweise zu fast gleichen Ergebnissen. Jedoch scheint neben dem Aldehyd ein alkoholartiger Körper (vielleicht Aethylalkohol) in kleinen Mengen gebildet zu werden. *(Ber. d. d. chem. Ges. 16, 1734.)* *C. J.*

Löslichkeit des Weinfarbstoffes in den einzelnen Mostbestandtheilen. — Die Ansichten über die Betheiligung der einzelnen Mostbestandtheile an der Lösung des Weinfarbstoffes sind verschieden. Fast allgemein nahm man an, dass der Farbstoff hauptsächlich erst während der Gährung durch den bildenden Alkohol gelöst werde; Nessler dagegen war der Ansicht, dass der Wärmegrad auf die Löslichkeit des rothen Farbstoffes der Traubenhüllen einen bedeutenden Einfluss habe, wobei aber an einer gleichzeitigen Mitwirkung des Alkohols nicht zu zweifeln sei.

F. Gantter prüfte die Frage experimentell, indem er die in Betracht kommenden Lösungsmittel einzeln auf den Weinfarbstoff einwirken liess. Diese Versuche zeigten, dass der weitaus grösste Theil des Weinfarbstoffes durch den Einfluss der Säure und der Temperatur ohne wesentliche Mitwirkung der übrigen Mostbestandtheile in Lösung geht.

Die Menge des in Lösung gehenden Farbstoffes ist bei gleichbleibendem Säuregehalt abhängig von der Temperatur; bei mittlerer Temperatur (15°) ist die Concentration der Säure von Einfluss auf die Menge des gelösten Farbstoffes. *(Ber. d. d. chem. Ges. 16, 1701.)* *C. J.*

Blaugefärbtes Steinsalz. — Als mineralogische Seltenheit tritt im Stassfurter Salzlager blaugefärbtes, durchsichtiges Steinsalz auf. Im Salzbergwerke Neu-Stassfurt wurde diese Varietät vorzugsweise am Liegenden des jüngeren Steinsalzlagers beobachtet.

Wie bereits Bischof angiebt, theilt sich die blaue Färbung der wässerigen Lösung nicht mit, auch gelang es bei erneuerter Untersuchung B. Wittjen und H. Precht nicht, durch gleichzeitige Be-

handlung mit Aether oder Schwefelkohlenstoff einen Farbstoff zu fixiren.

Gegen Ueberleiten von Chlor sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als auch bei 100° verhielt sich die Farbe indifferent, so dass auch Johnsons Ansicht, die Farbe rühre von beigemengtem Natriumsubchlorid her, sowie die von Ochsenius, welcher sie der Gegenwart von Schwefel zuschreibt, als widerlegt erscheinen.

Die Verfasser halten es für wahrscheinlich, dass das Salz von dünnen, parallelwandigen Hohlräumen mit Gaseinschlüssen durchsetzt ist, welch' letztere von den einfallenden Lichtstrahlen, durch das Medium in modificirter Weise gebrochen, nur die blauen reflectiren. Die Grösse dieser Hohlräume kann eine äusserst geringe sein, da die Länge der Lichtwellen der blauen Strahlen nur 0,0043 mm. ist. Es ergab sich auch eine äusserst geringe Differenz im spec. Gewichte. Drei Bestimmungen ergaben für das blaue Salz **2,141**, für das farblose **2,143**. Den Hauptbeweis dafür, dass die Färbung eine rein optische Erscheinung ist, erblicken die Verf. darin, dass das blaue Salz zu staubfeinem Pulver zerrieben schneeweiss erscheint. Als Vergleich dienten Kupfersulfatkrystalle, deren ähnliche blaue Farbe beim Zerreiben, wenn auch erheblich geschwächt, erhalten blieb; namentlich trat beim Befeuchten des Pulvers mit H^2O die Farbe wieder lebhaft auf, während das Steinsalz farblos blieb. *(Ber. d. d. chem. Ges. 16, 1454.)* *C. J.*

Ueber das Saponin berichtet Dr. E. Stütz. Dasselbe wurde zuerst von Schrader im Jahre 1809 aus der Rad. Saponariae rubrae isolirt. Die erste analytische Bestimmung machte Overbeck, später befassten sich besonders Rochleder und Schwarz mit der Untersuchung des Saponins und ersterer stellte die jetzt noch maassgebende Formel $C^{32}H^{54}O^{18}$ auf. Doch wurde auch diese Formel wieder in Frage gestellt, weshalb Stütz von neuem an eine eingehende Untersuchung heranging.

Das Saponin wurde durch Auskochen von Cortex Quillajae, Eindampfen des Auszuges zu Extractconsistenz und völliges Trocknen auf Porzellanplatten und Auflösen in und Verdunsten aus Alkohol gewonnen.

Es hinterbleibt im amorphen, leicht zerreiblichen Zustande als weisse Masse. Als Mittel aus 4 gut stimmenden Analysen giebt sich die Formel $C^{19}H^{30}O^{10}$.

Mit Baryumhydroxyd giebt es eine Verbindung $2C^{19}H^{30}O^{10} + Ba(OH)^2$.

Kocht man Saponin eine halbe Stunde lang mit Essigsäureanhydrid, so gewinnt man einen bei 159—162° schmelzenden Körper der Zusammensetzung $C^{19}H^{26}(C^2H^3O)^4O^{10}$; während man bei zweistündigem Kochen $C^{19}H^{25}(C^2H^3O)^5O^{10}$ erhält. Dasselbe geschieht, wenn man mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid kocht,

es sind demnach 5 Sauerstoffatome in Form von Hydroxyl im Saponin enthalten. *(Liebig's Ann. Chem. 218, 231.)* C. J.

Ueber die Constitution der Sulfate, sowie über den Grund ihrer Dimorphie macht A. Genther interessante Mittheilungen.

Als Abkömmlinge einer Dischwefelsäure $H^4S^2O^8$ sind aufzufassen:

1) die übersauren Salze der Schwefelsäure von der Formel $H^3\overset{I}{M}S^2O^8 = H\overset{I}{M}SO^4 + H^2SO^4$;

2) die sogenannten 4/3 schwefelsauren Salze von der Formel $H\overset{I}{M}{}^3S^2O^8 = H\overset{I}{M}SO^4 + \overset{I}{M}{}^2SO^4$; die Doppelsulfate von der Formel $\overset{I}{M}{}''M^{3,3}S^2O^8$. Wenn sonach von der Dischwefelsäure dreifach-saure (1), einfach-saure Salze (2) und neutrale Salze mit zwei verschiedenen Metallen (3) existiren, so ist nicht einzusehen, warum es nicht auch zweifach-saure Salze und neutrale Salze mit einerlei Metall von dieser Säure geben soll. Ihre zweifach-sauren Salze $H^2\overset{I}{M}{}^2S^2O^8$ würden polymer den einfach sauren Salzen der gewöhnlichen Schwefelsäure $H\overset{I}{M}SO^4$ und ihre Neutralsalze $\overset{I}{M}{}^4S^2O^8$ polymer den Neutralsalzen $\overset{I}{M}{}^2SO^4$ der letzteren sein.

Es fragt sich nun: giebt es thatsächlich gleich zusammengesetzte, aber in ihren Eigenschaften verschiedene saure oder neutrale Sulfate.

Von sauren Sulfaten ist nur das saure Kaliumsulfat mit hervortretenden Unterschieden bekannt; es kann in rhombischen und in monoklinen Krystallen erhalten werden.

Bei einer Anzahl neutraler Sulfate dagegen sind bei gleicher empirischer Zusammensetzung Unterschiede in grösserer Zahl bekannt, die sowohl ihre Form als das Verhalten ihres Krystallwassers betreffen.

a) Hinsichtlich der Form:

1) Kaliumsulfat ist gewöhnlich rhombisch, wurde aber auch hexagonal erhalten.

2) Das Magnesiumsulfat $MgSO^4 + 6H^2O$ bildet gewöhnlich monokline, aber auch tetragonale Krystalle.

3) $MgSO^4 + 7H^2O$ ist gleichfalls dimorph, es krystallisirt gewöhnlich rhombisch, aber auch hexagonal.

4) Das Mangansulfat $MnSO^4 + 4H^2O$ bildet gewöhnlich monokline, aber auch rhombische Krystalle.

5) Ebenso das Ferrosulfat $FeSO^4 + 4H^2O$ und das Ferrosulfat $FeSO^4 + 7H^2O$.

6) Das Zinksulfat $ZnSO^4 + 6H^2O$ krystallisirt gewöhnlich monoklin, aber auch tetragonal; auch das Zinksulfat $ZnSO^4 + 7H^2O$

ist dimorph und zwar rhombisch und monoklin; das Nickelsulfat $NiSO^4 + 6H^2O$ tetragonal und monoklin.

b) Hinsichtlich des Krystallwassers:

1) Calciumsulfat $CaSO^4 + 2H^2O$ verliert bei 110° sein ganzes Krystallwasser, nimmt es beim Zusammenkommen mit Wasser rasch wieder auf und erhärtet damit; es zeigt dieses Verhalten aber nicht, wenn es bis gegen 200° erhitzt war, und verhält sich dann wie das Mineral Anhydrit.

2) Das verschiedene Verhalten des Krystallwassers im Cadmiumsulfat $3CdSO^4 + 8H^2O$ beim Erhitzen. Das aus kalten Lösungen beim Verdunsten erhaltene Salz verliert bei 100° nur 5 Mol. H^2O; das aus heissen Lösungen beim Erkalten ausgeschiedene Salz bei dieser Temperatur aber alles Krystallwasser.

Es sind demnach in der That gleich zusammengesetzte, aber ihren Eigenschaften nach verschiedene neutrale Sulfate bekannt. Diese Verschiedenheit aber ist in Zusammenhang mit der nachgewiesenen Existenz von Salzen einer Dischwefelsäure, im Gegensatz zu denen einer Monoschwefelsäure zu bringen resp. sie auf Polymerie zurückzuführen, da hierin ein ausreichender Grund für ihre Verschiedenheit gegeben ist. *(Liebig's Ann. Chem. 218. 288.)*

C. J.

Kieselsäureester der Phenole stellten A. Martini und A. Weber dar.

Siliciumtetrachlorid reagirt beim Erhitzen mit überschüssigen Phenolen in durchgreifender Weise unter Bildung von Estern der vierbasischen Kieselsäure. Dargestellt sind Tetraphenylsilicat $Si(OC^6H^5)^4$ und Tetra-p-kresylsilicat $Si(OC^7H^7)^4$. Beide destilliren bei hoher Temperatur unzersetzt über. Die Phenylverbindung bildet ein farbloses Liquidum, welches nur ganz langsam krystallinisch erstarrt; der Kresyläther dagegen ist von vornherein fest und kann sehr schön krystallisirt erhalten werden. *(Ber. d. d. chem. Ges. 16, 1252.)*

C. J.

Zunahme der Intensität der Scintillation der Sterne während der Nordlichter. — Ch. Montigny hat die von Usher schon Ende des vorigen Jahrhunderts gemachte Beobachtung, dass zur Zeit der Nordlichter die Sterne eigenthümlich wogend erscheinen, bestätigt und gefunden, dass stets, wenn ein Nordlicht auftritt, die Intensität der Scintillation grösser ist, als am Abend vorher, oder am Abend nachher unter sonst gleichen atmosphärischen Bedingungen. Hauptsächlich werden die nördlichen Sterne davon beeinflusst. *(Beibl. Ann. Phys. Chem. 7, 390.)* *C. J.*

Ueber einige Abkömmlinge des Acetessigesters berichtet Dr. Wilhelm Wedel. Aus der eingehenden Untersuchung heben wir folgende Resultate hervor.

1) Durch Einwirkung von Natrium auf Dibromacetessigester entsteht der Chinonhydrodicarbonsäureester.

2) In dem Acetessigester werden mit Leichtigkeit nur 3 Atome Wasserstoff durch Brom substituirt.

3) Auch in dem Aethylacetessigester werden nur 3 Atome Wasserstoff mit Leichtigkeit gegen Brom ausgewechselt. Es entstehen nach einander Mono-, Di- und Tribromäthylacetessigester.

4) Beim Erhitzen des Monobromäthylacetessigesters auf 100° zerfällt derselbe geradeauf in Bromaethyl und Aethylsuccinylobernsteinsäure. *(Liebig's Ann. Chem. 219, 71.)* *C. J.*

Electricitäts-Erregung beim Contacte von Gasen und glühenden Körpern. — Eine Reihe von Versuchen führte J. Elster und H. Geiter zu folgenden Resultaten:

Zwischen Flammenbasis und Flammenspitze existirt an und für sich kein elektrischer Gegensatz. Letzterer wird nur hervorgerufen, wenn glühende Körper in irgend welcher Form in die Flamme eingeführt werden. Das Einführen in der Flamme verdampfender Salze vermehrt die Anzahl der in derselben befindlichen glühenden Theilchen, deshalb muss dadurch eine Steigerung der electromotorischen Kraft herbeigeführt werden.

Wählt man als Ableitung der Flamme verschiedene Metalle, so ist die electromotorische Kraft abhängig von der Natur dieser Metalle, wenn sich auf denselben electrolytisch wirkende Ueberzüge bilden.

Flammen, die mit keinen oder nur kalten Metallen in Berührung sind, zeigen freie negative oder positive Electricität, je nach der Güte der Ableitung der einen oder andern zur Erde. Die electro-motorische Kraft wird hier hervorgebracht durch den Contact der heissen Gas- und Lufttheilchen an den in der Flamme suspendirten glühenden Partikelchen fester Körper oder an den Molecülen des glühenden Gases selber.

Da somit in jeder Flamme freie Electricität vorhanden ist, so wirken zwei in nicht zu weiter Entfernung von einander befindliche Flammen electrisch auf einander ein.

Da ferner die Gastheilchen eine Flamme electrisirt verlassen, so ladet eine in einem Zimmer brennende Flamme die Luft derselben schwach mit positiver Electricität.

Der Nachweis ist somit erbracht, dass jede Flamme aufgefasst werden kann als ein Strom heissen Gases, der von aussen eingeführte, glühende Electroden, sowie die in ihm suspendirten glühenden Körperchen negativ electrisch erregt. *(Ann. Phys. Chem. 19, 588.)* *C. J.*

Ueber Thioxylchlorid berichten K. Heumann und P. Köchlin. Auf gepulvertes Antimon wirkt Thioxylchlorid schon in

der Kälte unter Bildung von Antimontrichlorid ein. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

$$3\,Sb^2 + 6\,SOCl^2 = 4\,SbCl^3 + Sb^2S^3 + 3\,SO^2.$$

Buttersäure, Benzoësäure und Zimmtsäure geben mit $SOCl^2$ beziehungsweise Butyryl-, Benzoyl- und Cinnamylchlorid.

Leitet man Thioxylchloriddampf durch eine zur Rothgluth erhitzte Verbrennungsröhre, so spaltet es sich in Chlor, Schwefeldioxyd und Chlorschwefel nach der Gleichung:

$$4\,SOCl^2 = S^2Cl^2 + 2\,SO^2 + 6\,Cl.$$

(Ber. d. d. chem. Ges. 16, 1625.) *C. J.*

Ueber das gelbe und das rothe Bleioxyd. — Die Darstellung der beiden Modificationen im reinen Zustande gelingt nach A. Geuther sowohl auf trockenem als auch auf nassem Wege.

Da das gelbe PbO die in höherer Temperatur allein beständige Modification ist, so wird jedes rothe Bleioxyd, bis nahe zum Schmelzpunkte erhitzt, in gelbes verwandelt. Ebenso liefern diejenigen Bleisalze, welche bei dieser Temperatur ihre Säure völlig verlieren, unter diesen Umständen gelbes Oxyd. Alles derart dargestellte ist unkrystallinisch, nur wenn es geschmolzen war, erstarrt es beim raschen Abkühlen blätterig krystallinisch.

Auf nassem Wege wird das gelbe Oxyd stets im krystallinischen Zustande abgeschieden; es entsteht, wenn man eine siedende Bleisalzlösung zu mässig überschüssiger, gleichfalls siedender, stark verdünnter Natron- oder Kalilauge giesst und das Sieden noch einige Zeit fortsetzt.

Darstellung des rothen Bleioxyds.

a) auf trocknenem Wege.

Man erwärmt am besten Bleihydroxyd, bis es unter Wasserverlust zu Oxyd geworden ist. Bei 110⁰ beginnt die Oxydbildung unter Rothfärbung, nach längerem Erhitzen im bedeckten Tiegel auf 150⁰ ist sie vollendet. Die Farbe des feinpulverigen Productes ist gelbroth.

b) auf nassem Wege.

Man giebt zu einer bei 110⁰ siedenden Natronlauge (1 Thl. käufl. NaHO und 2 Thl. H^2O) überschüssiges $Pb(HO)^2$ und erhält im Sieden, bis das erst entstandene gelbe Oxyd vollkommen verschwunden und nur noch rothes Oxyd vorhanden ist. Das auf diese Weise erhaltene rothe Oxyd ist ein krystallinisches Pulver und völlig frei von Superoxyd. —

Ganz reines gelbes, auf nassem Wege dargestelltes Oxyd hatte bei 15⁰ 9,29 spec. Gewicht. Durch Druck oder anhaltendes Reiben verändert es seine Farbe wesentlich, es wird dadurch gelbroth.

Das rothe Bleioxyd ist von dunkelmennigrother oder hellgranatrother Farbe, letzteres in Gestalt grosser, blättriger Krystalle. Ein ganz reines Oxyd zeigte bei 14° 8,74 spec. Gew.

Aus der Untersuchung der beiden Bleioxyde ergiebt sich:

1) Das Bleioxyd ist ein dimorpher Körper, als gelbes krystallisirt es rhombisch, als rothes Oxyd tetragonal.

2) Das gelbe Bleioxyd wird durch Druck und Reibung bei gewöhnlicher Temperatur in rothes verwandelt. Dagegen wird das rothe zu gelben, wenn es bis nahe zum Schmelzpunkt erhitzt oder geschmolzen wird. *(Liebig's Ann. Chem. 219, 56.)* *C. J.*

Eine neue Bildungsweise des Anthracens fand O. Henzold. Derselbe studirte die Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Benzyläthyläther zur Prüfung der Frage, ob durch Wasserabspaltung der genannte Aether in Aethylen und Benzyliden zerlegt werde, welch letzteres sich dabei vermuthlich in das polymere Stilben verwandeln würde:

$$C^6H^4(C^6H^5)OC^2H^5 = H^2O + \begin{cases} CH(C^6H^5) \\ CH(C^6H^5) \end{cases}.$$

Bei der Wechselwirkung der beiden Körper entwickelt sich in der That reichlich Aethylen, jedoch übt das Phosphorsäureanhydrid ausser der Abspaltung von Wasser eine tiefer gehende, zum Theil oxydirende Wirkung aus. Das halbfeste, durch Absaugen von unzersetztem Benzyläthyläther und einem noch nicht untersuchten Oel befreite Destillat erwies sich nach der Krystallisation aus Eisessig und Sublimation als zarte glänzende Blättchen von Anthracen. Das nascirende Stilben wird also wahrscheinlich zu Anthracen oxydirt gemäss der Gleichung:

$$C^2H^2 \begin{cases} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{cases} + O = H^2O + C^2H^2 \begin{cases} C^6H^4 \\ C^6H^4 \end{cases}.$$

(Journ. prakt. Chem. 27, 518.) *C. J.*

Ueber das Verhalten von Graphitelectroden haben Bartoli und Papasogli Untersuchungen angestellt und eine wesentliche Verschiedenheit desselben je nach Benutzung alkalicher oder saurer Lösungen constatirt. Wurde Monate lang der Strom von sechs Bunsen'schen Elementen durch eine alkalische Lösung von Jodkalium oder Jodnatrium geleitet, so zeigte sich an der positiven Graphitelectrode nur eine sehr geringe, an der negativen eine sehr reichliche Gasentwicklung, wobei der Graphit kaum merklich an Gewicht verlor und aus der Flüssigkeit Salze der Mellithsäure, Hydromellithsäure und Pyromellithsäure gewonnen werden konnten. Wird dagegen mit Lösungen von Mineralsäuren operirt, so wird auch der reinste als positive Electrode verwendete Graphit rasch angegriffen, so dass die Electrode schon nach kurzer Zeit förmlich zer-

fällt, wobei sich am Boden der Zersetzungszelle eine dicke Niederschlagsschicht ansammelt, theils aus kleinsten Graphittrümmern, theils aus einer anderen weniger glänzenden Substanz bestehend, welche sich bei näherer Untersuchung als Graphitsäure erwies, so dass es sich hierbei um eine bisher unbekannte Entstehungsweise und Darstellungsmöglichkeit derselben handelt. *(L'Orosi, Anno VI. No. 7. pag. 225.)* Dr. *G. V.*

Jodwismuth-Jodkalium ruft als Reagens auf Alkaloïde nach Mangini folgende hauptsächlich charakteristische Erscheinungen hervor, wenn seine Lösung zuvor mit soviel Salzsäure vermischt wird, dass beim Verdünnen mit Wasser keine Fällung mehr eintritt:

Strychnin giebt einen hellgelben, nach langem Stehen sich braungelb färbenden Niederschlag, welcher sich klar absetzt.

Der mit Brucinlösungen entstehende Niederschlag ist goldgelb fadenartig und färbt sich beim Stehen heller.

In Morphinlösung bildet sich ein gelbrother Niederschlag, welcher nach einigen Tagen verschwindet, während die bis dahin farblose Flüssigkeit sich gelb färbt.

Codeïn verhält sich nahezu gleich, doch mit der Ausnahme, dass der Niederschlag sich nach einiger Zeit ziegelroth färbt.

Narceïn veranlasst einen ungewöhnlich lange suspendirt bleibenden hellgelben Niederschlag, welcher nach längerem Stehen röthlichgelb wird.

Die durch Atropin hervorgerufene fadenförmige Fällung ändert ihre röthlichgelbe Farbe auch nach längerem Stehen nicht, während die überstehende Flüssigkeit gelb wird.

Der flockige, später krystallinisch werdende Aconitinniederschlag ändert seine citronengelbe Farbe mit der Zeit ebensowenig, während jedoch die Flüssigkeit gelb wird.

Nicotin giebt einen pulverförmigen erst ausgesprochen rothen, später gelbroth werdenden Niederschlag.

Der mit Coniin entstehende Niederschlag ist intensiver gefärbt, wird aber beim Stehen schmutzig weiss.

Solanin wird nur sehr langsam ausgefällt und zwar gelbroth, beim Stehen dunkler werdend.

Chinin fällt ziegelroth, bald schmutzig weiss werdend.

Veratrin giebt einen hellgelb beim Stehen noch mehr abblassenden Niederschlag, während

Cinchonin sich wieder ähnlich wie Chinin verhält, nur mit dem Unterschiede, dass die Färbung des Niederschlags nach dem Stehen weniger hell erscheint. *(L'Orosi, Anno VI. No. 7. p. 330.)* Dr. *G. V.*

Zur Untersuchung des käuflichen trocknen Albumins, das man je nach seinem Herkommen als Hühner-, Fischalbumin und

Blutalbumin in verschieden Graden von Reinheit und hellerer oder dunklerer Farbe unterscheidet und das besonders in der Kattundruckerei eine grosse Rolle spielt, giebt Alfred H. Allen einige Notizen; als Verfälschungen werden besonders beobachtet Gummi, Dextrin, Zucker, Mehl und Leim. Zur Prüfung löst man 5 g. Eiweiss unter öfterem Umrühren in 50 C.C. kaltem Wasser, wobei eine klare Lösung eintreten soll; ein unlöslicher Rückstand deutet auf coagulirtes Eiweiss, Caseïn, Stärke und Membransubstanz; nach Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure wird durch Seide colirt, wobei etwa zurückbleibendes Caseïn an seiner Löslichkeit in verdünntem Aetznatron und Ausfällen durch Neutralisation mit Essigsäure erkannt wird.

Zur Bestimmung des reinen Eiweisses wird die wässrige Lösung gekocht, das coagulirte Eiweiss getrocknet und gewogen oder mit Natronkalk geglüht und aus der erhaltenen Ammoniakmenge das Eiweiss berechnet. In der vom Eiweiss befreiten Flüssigkeit lässt sich Leim durch Gerbsäure nachweisen, aus dem eingeengten Filtrat fällt Weingeist Gummi und Dextrin, während Zucker in Lösung bleibt und nach dem Kochen mit Salzsäure mittelst Fehling'scher Lösung sich bestimmen lässt.

Auch aus dem ursprünglichen Präparat lässt sich Zucker durch Weingeist ausziehen; die Aschenmenge ist für die Charakterisirung eines reinen Präparates nicht maassgebend, da gerade das geringste schwarze Blutalbumin den geringsten Aschengehalt zeigt und die zur Verfälschung dienenden Körper die Aschenmenge nicht wesentlich beeinflussen. *(The Analyst. — New Remedies. Vol. XII. Vol. 6. pag. 178.)* *M.*

Opiumrauchen. — Während man allgemein annimmt, dass das Opiumrauchen dieselbe Wirkung auf den Organismus ausübt, wie der innerliche Opiumgenuss, sucht dagegen Mccallum im „China Review“ auf anscheinend wissenschaftlicher Grundlage jener scheusslichen, Gesundheit und Volkswohlstand zerrüttenden Gewohnheit das Wort zu reden und endgültig zu entscheiden, dass zwischen Opiumessen und Opiumrauchen ein grosser Unterschied ist, und kämpft somit in den Reihen der Opiumraucher und Händler gegen die auch in China bestehende Gesellschaft zur Ausrottung des Opiumrauchens. Das zum Rauchen präparirte Opium ist ein geröstetes Extract, das besonders Morphin, Codeïn und Narceïn enthält, während Narkotin, Kautschuk, Fett, Harz und unlösliche Körper entfernt sind.

Codeïn und Narceïn sind nicht flüchtig, Morphin sehr wenig; aus dem durchaus nicht bitteren, vielmehr milden und aromatischen Geschmack des Rauches schliesst Verf., dass derselbe keine Spur Morphin enthält, dass das Morphin vielmehr, wenn es sich beim Rauchen überhaupt unzersetzt verflüchtigt, schon im Pfeifenrohr condensirt wird; ferner soll das Morphin schon bei den Rösten des

Extractes theilweise zerstört werden. Als Hauptbeweis gegen die Annahme, dass in dem Morphin die Wirkung des Opiumrauchens zu suchen sei, führt Verf. eine Art von physiologischen Experimenten an, indem er einen eingefleischten Opiumraucher Opium von verschiedenem Morphingehalt rauchen lässt, wobei sich das auffallende Resultat ergiebt, dass der Raucher zwischen einem absichtlich von Morphin befreiten, einem 7 % und einem 15 % Morphin haltenden Opium keinen Unterschied, sondern alle gleich gut fand, ein 25 %iges dagegen weniger angenehm. Dass der Raucher ein morphinfreies Opium mit demselben Genuss raucht, wie ein stark morphinhaltiges, das spräche allerdings dafür, dass es andere Stoffe sind als das Morphin, die die Wirkung des Rauchens hervorrufen, womit freilich durchaus nicht bewiesen ist, dass das Opiumrauchen ein so harmloser Genuss ist, wie Mccallum ihn hinstellen möchte. *P.*

Algin, eine neue Substanz aus Seetangen. — Aus verschiedenen Seetangen, vornehmlich aus Laminaria stenophylla hat Stanford, der schon seit über 20 Jahren um die Seetangindustrie der armen Küstenstriche sich verdient gemacht, eine eigenthümliche leimartige, von ihm Algin genannte Substanz abgeschieden, die sich zu den verschiedensten Verwendungen geeignet zeigt. Durch Einweichen der zerschnittenen Algen in schwach mit Soda versetztem Wasser zerfallen die Pflanzen zu einer formlosen Masse, aus einer zähen, gallertartigen Flüssigkeit und den isolirten Pflanzenzellen bestehend, von denen die Flüssigkeit nur nach vorsichtigem Erhitzen durch Leinwand abcolirt werden kann. Die Alginlösung wird ähnlich wie Leim eingedampft und eingetrocknet und bildet dann tragantähnliche oder in dünnen Platten biegsame, transparente Stücke. Die alkalische Lösung kann mit Salzsäure ohne Fällung neutralisirt werden, erst durch einen Ueberschuss von Säure fällt das Algin aus; gefällt wird es durch die Salze der Erdalkalien mit Ausnahme von Magnesia, von den meisten Metallsalzen mit Ausnahme von Silber- und Quecksilbersalzen; gefällt wird es durch salpetersaures Quecksilberoxydul, dagegen nicht durch Quecksilberchlorid. Es coagulirt nicht in der Hitze, wodurch es sich von Eiweiss, gelatinisirt nicht in der Kälte, wodurch es sich sowie durch seinen Stickstoffgehalt von Gelose unterscheidet; auch löst es sich nur in kaltem, nicht in kochendem Wasser, so dass die Laminaria wochenlang gekocht werden kann, ohne in Lösung zu gehen. Von Gelatine unterscheidet sich das Algin durch seine Indifferenz gegen Tannin, von Dextrin, Gummi, Tragant und Pektin durch seine Unlöslichkeit in verdünntem Weingeist und in Mineralsäuren. Aus seiner alkalischen Lösung wird es durch Säuren in reiner, unlöslicher Form gefällt und bildet beim Trocknen eine hornartige Substanz von der Zusammensetzung: 44,39 % C, 5,47 % H, 3,77 % N und 46,37 % O; doch konnte eine bestimmte Formel noch nicht aufgestellt werden.

Verwendung dürfte das Algin ganz besonders als Appretur für Gewebe finden, da es weicher, elastischer und transparenter ist als Stärke, auch der Stärke und dem Dextrin durch Beimischen seine Eigenschaften verleiht. Für pulverige Stoffe ist es ein gutes Bindemittel; so eignet sich z. B. eine Masse aus 97 % Kohle und 3 % Algin als schlechtleitender Ueberzug für Dampfkessel, das Algin selbst als ein Mittel gegen Kesselstein, das den Kalk in fein pulveriger Form niederschlägt. Ferner dient es vermöge seiner Coagulirbarkeit durch Weingeist zur Klärung von Wein und Liqueur, emulsirt fette Oele und lässt sich in seiner festen, unlöslichen Modification wie Horn in Formen pressen. *M.*

Die Samen von Camellia oleifera, eines in China weit verbreiteten Strauches, enthalten nach Hug Mccallum in Hongkong nach Abzug der Schale 44 % eines zähen, gelblichen, geruchlosen Oeles mit unangenehmem Nachgeschmack, das im chinesischen Handel den Namen Cha Yau oder Theeöl führt, weshalb man seine Abkunft irrthümlicherweise vom Theestrauch, der ebenfalls den Namen Cha trägt, ableitet; das Oel findet Verwendung als Haar- und Brennöl, theilweise auch als Salatöl. Neben dem Oel enthalten die Samen circa 10 Proc. eines Glykosids mit den Eigenschaften und Reactionen des Saponins; auf diesem Gehalt beruht die Verwendung der gepulverten Pressrückstände von der Oelbereitung als Waschpulver, sowie der runden, dünnen, ebenfalls Pressrückstände repräsentirenden, mit Reisspreu bestreuten Kuchen als Haarwaschmittel; das Infusum aus den Rückständen ist ferner ein von Gärtnern mit Erfolg angewandtes Mittel gegen Würmer und Insekten. Das vom Verf. aus den durch Aether entölten Samen durch 74 Proc. heissen Weingeist ausgezogene Saponin unterscheidet sich von reinem Saponin durch seinen bedeutend höheren Aschengehalt, der besonders viel Kalk enthält, also noch kein reines Saponin ist. *(The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 681. pag. 21.)* *M.*

Phosphorsäurebereitung durch langsame Oxydation des Phosphors in feuchter Luft. — Die üblichen Methoden, die Phosphorsäure durch langsame Oxydation des Phosphors herzustellen, wie die von Mohr und Döbereiner, sind nur für kleinere Mengen anwendbar und etwa da am Platze, wo es sich um ein lehrreiches Experiment für Anfänger handelt, während bei der Darstellung im Grossen ganz andere Verhältnisse eingehalten werden müssen, schon um den Luftzutritt zu reguliren und damit Gefahr auszuschliessen.

Zu dem Zwecke schlägt Prof. Wenzell am California College of Pharmacie flache glasirte Porzellangefässe vor, in denen ein durchlöchertes mit Rinnen versehenes Diaphragma von Guttapercha zur Aufnahme der Phosphorstangen bestimmt ist und die soweit mit

Wasser gefüllt sind, dass der Phosphor nur zur Hälfte unter Wasser liegt. Auf den flachen Rand des Gefässes wird eine gegossene Gypsplatte aufgesetzt, die durch ihre Poren genügenden Luftzutritt vermittelt, dagegen ein Entweichen der gebildeten Dämpfe und Gase verhindert. Als Oxydationsproducte treten Phosphorsäure und phosphorige Säure auf mit geringen Mengen Ozon, Wasserstoffsuperoxyd und salpetersaures Ammon, was Prof. Wenzell in folgenden Gleichungen zusammenfasst:

1) $P^4 + O^{14} = P^2O^5 + P^2O^3 + 2O^2 + O + O.$
2) $O^2 + O = O^3.$
3) $H^2O + O = H^2O^2.$
4) $N^2 + 2H^2O + O = NH^4NO^3.$

Während das Ozon, wie durch Jodstärkepapier nachweisbar ist, durch die Gypsschicht entweicht, geht Wasserstoffsuperoxyd grösstentheils in die Flüssigkeit über und ist bei der Oxydation des phosphorigen Säure thätig. Als Endproduct resultirt schliesslich eine Lösung von Phosphorsäure und phosphoriger Säure, die stets auch Arsen enthält. Letzteres wird gewöhnlich durch Schwefelwasserstoff entfernt, doch fand Wenzell die auch von andern Autoren schon beobachtete Ausscheidung des Arsens in metallischem Zustande durch Erhitzen der Flüssigkeit auf 160° C. bestätigt. Da schon bei 170° C. die phosphorige Säure in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff sich zersetzt, glaubt Wenzell eine höhere Temperatur als 160° C. vermeiden zu müssen.

Verf. nimmt an, dass das im Phosphor enthaltene Arsen erst in arsenige Säure und dann durch Wasserstoffsuperoxyd in Arsensäure oxydirt, letztere aber beim Kochen durch die phosphorige Säure reducirt wird nach der Gleichung:

$$5H^3PO^3 + 2H^3AsO^4 = 5H^3PO^4 + 3H^2O + As^2.$$

Nach dem Filtiren wird mit Salpetersäure oxydirt, wobei man die Vorsicht braucht, etwa $^1/_{10}$ der Flüssigkeit zu reserviren und falls zuviel Salpetersäure zugesetzt wurde, der Flüssigkeit wieder zuzufügen und nöthigenfalls dann durch tropfenweisen Zusatz der Salpetersäure völlig zu oxydiren; jedenfalls ist freie Salpetersäure noch mehr zu vermeiden als ein geringer Gehalt an phosphoriger Säure. Die verschiedenen Oxydationsvorgänge lassen sich auf folgende Weise ausdrücken:

1) $3H^3PO^3 + 2HNO^3 = 3H^3PO^4 + H^2O + N^2O^2$
2) $N^2O^2 + 2O = N^2O^4$
3) $N^2O^4 + H^2O = HNO^3 + HNO^2$
4) $\begin{cases} 2HNO^3 + 3H^3PO^3 = 3H^3PO^4 + H^2O + N^2O^2 \\ 2HNO^2 + 2H^3PO^3 = 2H^3PO^4 + H^2O + N^2O. \end{cases}$

Im Anschluss an die Arbeit von Prof. Wenzell giebt auch Prof. Runyen neben der Bestätigung der meisten von ersterem besprochenen Punkte einige praktische Notizen über die Dimensio-

nen der Oxydationsgefässe; als solche benutzt derselbe viereckige Steingutschalen, 17 Zoll breit, 21 Zoll lang, ungefähr 20 Liter haltend und ebenfalls mit Diaphragma aus Guttapercha versehen; der obere Rand des Behälters muss auf einer Steinplatte mittelst Smirgel völlig horizontal abgeschliffen werden, ebenso der $^1/_2$ — 2 Zoll dicke Gypsdeckel völlig horizontal sein; zur Beobachtung der Temperatur im Innern des Apparates wird durch ein in den Gypsdeckel gebohrtes Loch ein Thermometer eingesetzt. Nachdem der Apparat einige Tage im Gange, lüftet man auf einige Augenblicke den Deckel und lässt die überschüssige Flüssigkeit ablaufen, dass die Phosphorstangen wieder nur zur Hälfte eintauchen, wiederholt dies nach einigen Tagen und findet schliesslich in einer Zeit von etwa 14 Tagen sämmtlichen Phosphor oxydirt, während der Apparat, einmal in Thätigkeit gesetzt, nur einige Minuten Arbeit verlangt hat.

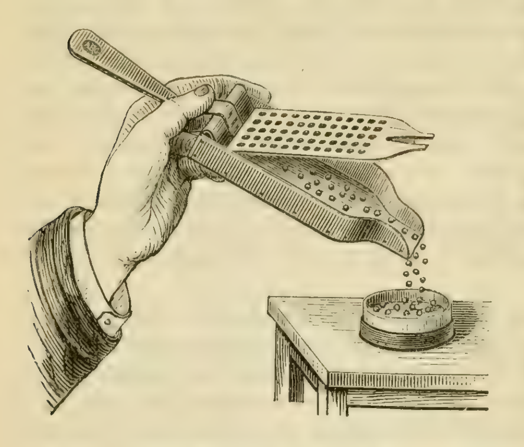
In der Angabe der zur Ausfällung des Arsens nöthigen Temperatur stimmen die beiden Autoren nicht miteinander überein; während Wenzell 160^0 für genügend hält, sind nach Runyen 190 bis 200^0 erforderlich, um sämmtliches Arsen auszufällen, und diese Temperatur etwa 40 Minuten einzuhalten, wobei Phosphorwasserstoff entweicht. Die Säure enthält dann 89 % H^3PO^4 und zeigt ein spec. Gew. 1,75; mit gleichen Gewichtstheilen Wasser verdünnt und filtrirt wird sie schliesslich mit Salpetersäure oxydirt. *(The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 681 pag. 24.) — Proceed. of the California Pharm. Soc. and Coll. of Pharm. 1883. pag. 30.)* *M.*

Natrium nitrosum bei Angina pectoris empfiehlt Dr. Matth. Hay in Edinburgh an Stelle von Amylnitrit und Nitroglycerin, vor denen es den Vorzug besitzt, keine störende Nebenerscheinungen, wie Kopfweh und Schwindel hervorzurufen. Um einer Zersetzung des Salzes unter Gasentwicklung vorzubeugen, dürfen die Dosen nicht zu hoch genommen werden und empfiehlt Hay als Dosis 1 — 2 Kaffeelöffel voll einer Lösung von 15 g. Natrium nitrosum in 360 g. Wasser. *(Practitioner. Druggists Circular. July 1883.)* *M.*

Als Masse für Arzneibougies, der sich die verschiedensten Medicamente incorporiren lassen, empfiehlt Hurty eine Mischung aus gleichen Theilen Glycerinsalbe und Seifenpulver mit einer Pulvermischung aus gleichen Theilen Stärke und Tragant bis zur nöthigen Consistenz zu versetzen, aus der Masse Stäbchen von gewünschter Dicke und Länge auszurollen und das Gewicht eines solchen Stäbchens ein für allemal festzustellen, um das Medicament genau dosiren zu können; die Masse erweicht nicht so rapid, wie Cacaobutter, aber doch rasch genug, um das Medicament bald zur Wirkung zu bringen und eignet sich besonders für solche Stoffe,

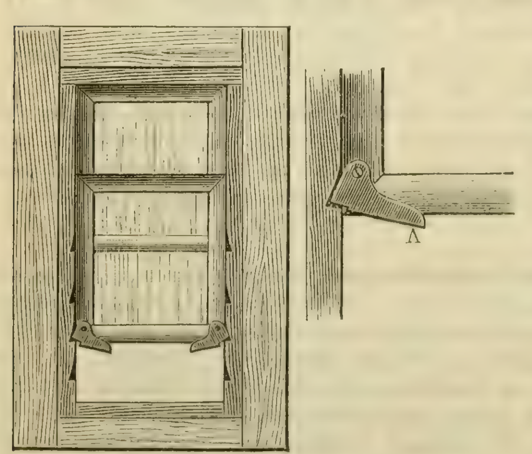
die wie Tannin mit Gelatinemasse sich kaum verarbeiten lassen. *(Indiania Pharmacist. Druggists Circular 1883. No. 7.)* *M.*

Ein Pillenzähler, zur Erleichterung des Abfüllens einer bestimmten Anzahl Pillen von Clarin & Co. in Paris construirt, lässt sich zum massenhaften Abfüllen empfehlen. Derselbe besteht, wie aus beistehender Abbildung ersichtlich, aus einer mit Rand versehenen Schaufel mit durchlöchertem falschen Boden, der am breiteren Ende um ein Scharnier drehbar ist.



Eine Portion Pillen wird aufgeschaufelt, durch leichtes Hin- und Herbewegen in jede Oeffnung eine Pille gebracht, die überzähligen Pillen in das Vorrathsgefäss zurücklaufen gelassen und nach Heben des falschen Bodens die abgezählte Menge in die Schachtel gegeben. *(Chemist and Druggist. — New Remedies. May 1883.)* *M.*

Arretirvorrichtung für Schiebfenster an Abzugsfeuerräumen. — Eine solche von Thomas Fletcher construirte Vorrichtung, bei der Gegengewicht und Federn vermieden sind, besteht, wie aus beistehender Skizze ersichtlich, einfach aus lose in einer kräftigen Schraube hängenden Klötzchen von Buxholz, die beim Aufwärtsschieben des Fensters vermöge ihrer Gestalt durch das eigene Gewicht in die Einschnitte des Rahmens eingreifen.



Nur zur grösseren Vorsicht für den Fall, dass die eine Seite etwa wegen Staub den Dienst versagen sollte, ist die Vor-

richtung auf beiden Seiten angebracht. *(Chem. News. — New Remedies. May 1883.)* *M.*

Die Samen von Abrus Precatorius oder Jequirity, einer in Indien einheimischen, aber auch nach dem tropischen Afrika und nach Westindien verpflanzten Papillionacee von dem Aussehen unsrer Esparsette, werden in neuerer Zeit auch von deutschen Augenärzten in gewissen Augenkrankheiten angewendet, während die Wurzel der Pflanze als Süssholz 1844 in der Bengalischen, 1868 in der Indischen Pharmacopöe aufgeführt wird. Die als Paternostererbsen hinlänglich bekannten kugelig eirunden Samen mit scharlachrother, glänzender Schale, einem schwarzen Fleck um das Hilum herum und gelblich grünem Perisperm sind von manchen Autoren als giftig angesehen, in Wirklichkeit jedoch unschädlich und in Aegypten trotz ihrer Härte und Unverdaulichkeit als Nahrungsmittel gebraucht. In der Augenheilkunde wurde Jequirity von Dr. Moura Brazil und Dr. L. de Wecker in Paris eingeführt und stimmen der Beiden Ansichten darin überein, dass Jequirity-Infusum äusserlich angewendet, eine eiternde Ophthalmie von croupöser Natur hervorruft, deren Intensität durch Stärke des Infusums und Zahl der Anwendungen regulirt werden kann; dass für die Cornea während der Jequirity-Ophthalmie eine Gefahr nicht vorhanden ist, dass dagegen, und darin liegt der Schwerpunkt, die durch Jequirity hervorgerufene Ophthalmie Granulationen sehr rasch zur Heilung bringt. Angewendet wird Jequirity, nachdem es bis jetzt noch nicht gelungen, ein wirksames Princip zu isoliren, als kalt bereitetes Infusum, nach Moura aus 10 gm geschälten und gepulverten Samen auf 500 gm Wasser; nach Moyne in Neapel werden 3,2 gm gleich 32 Stück zerstossene Samen 24 Stunden lang mit 500 gm kaltem Wasser macerirt, dann 500 gm heisses zugesetzt und nach dem Erkalten filtrirt. *New Remedies. Juni 1883. pag. 163.)* *M.*

Zersetzung von Jodkalium durch Spiritus Aetheris nitrosi. Bei einer in der Receptur vorkommenden Mischung von Kalium jodatum, Spiritus Aetheris nitrosi und Vinum Colchici beobachtete Prof. W. M. Searby öfters eine mehr oder weniger rasch eintretende Zersetzung unter Freiwerden von Jod, die in dicht verkorkter Flasche manchmal zur Explosion Veranlassung gegeben. Angestellte Experimente, um die Ursache dieser Zersetzung kennen zu lernen, führten Searby zu folgenden Schlüssen: 1) mit frischem, vorschriftsmässig neutralem Spir. Aeth. nitr. tritt keine Zersetzung ein; 2) ist der Spir. Aeth. nitr. sauer, so folgt die Zersetzung augenblicklich; 3) wird er aber erst neutralisirt, so tritt wenigstens keine spontane Zersetzung ein; 4) dagegen bewirkt schon ein geringer Säurezusatz zu dem neutralisirten Präparat die Zersetzung; 5) die Ursache dieser Zersetzung ist salpetrige Säure, die bei längerer Aufbewahrung des Spir. Aeth. nitrosi frei wird; wird nun diese sal-

petrige Säure durch ein Alkali neutralisirt, so genügt doch eine kleine Menge freier Säure, wie die in Vinum Colchici, dieselbe wieder frei zu machen und bei Gegenwart von Jodkalium äussert sich naturgemäss ihre Wirkung in der Isolirung des Jods; übrigens müssen sich auch neue Jodverbindungen in Folge der Zersetzung bilden, wenigstens lässt der sich zugleich bildende dunkle Niederschlag auf Jodstickstoff schliessen.

Es ist also bei obiger Mischung ein vollkommen neutraler Spir. Aeth. nitr. zu verwenden, oder ein schwach saurer, sowie Vinum Colchici, vor der Mischung zu neutralisiren. *(New Remedies. Juni 1883. pag. 164.)* *M.*

Apparat für continuirliche Extraction. — Als Vortheil für beinahe alle die zahlreichen Formen von Extractionsapparaten wird die Leichtigkeit und Billigkeit der Herstellung hervorgehoben, indem man sich derartige Apparate allein oder mit Hilfe eines einfachen Handwerkers meist mit Benutzung einzelner früher zu andern Zwecken dienenden Theile ausrangirter Apparate herstellen kann; dies gilt auch von dem neben abgebildeten Apparat von Charles O. Currier, der aus Recipient, Percolator und Condensator besteht. Auf den Recipienten O, der beim Gebrauch bis an den Hals in Wasser von gewünschter Temperatur gestellt werden kann, ist durch einen Kork der Percolator K aufgesetzt, der in seiner untern Oeffnung einen öfters durchlöcherten Kork trägt, durch den auch eine, um das Verstopftwerden durch die zu extrahirende Substanz zu verhüten, oben umgebogene Glasröhre L bis etwa 2 C.C. vom obern Rande entfernt geht. Auf den Percolator wird der Condensator R mittelst eines Kork oder Gummiringes luftdicht aufgesetzt. Der Condensator besteht aus verzinntem Kupferblech und ist mit Umsatzröhren F und B zum Zu- und Abfluss des Kühlwassers versehen. Durch den Boden des Kühlers sind eine centrale und sechs im Kreise stehende zinnerne Röhren eingefügt, unterhalb des Bodens schief abgeschnitten, oben, 2 C.C. vom oberen Boden entfernt, zugelöthet, während die centrale über dem obern Boden mit einer zur etwaigen Aufnahme eines Sicherheitsrohres dienenden Krümmung A endet. Bei der Verwendung des Apparates wird der Kork N mit einer dünnen Wattenschicht belegt, nach Be-



schickung des Apparates mit Extractions-Flüssigkeit und Substanz und Kühlwasser R auf K mit Leinsamenmehl aufgekittet. Nach Beendigung der Extraction geschieht die Destillation der Flüssigkeit mit Hilfe eines Liebig'schen Kühlers.

Die Nothwendigkeit eines solchen, sowie das Verkitten einer ziemlich grossen Linie, des ganzen Umfanges des Kühlers, lassen den Apparat hinter manchem bekannten bessern zurückstehen. *(New Remedies. Vol. XII. No. 5. pag. 130.)* *M.*

Zur Praxis des Pillenmachens giebt M. J. Averbeck in Pharmac. Record einige beachtenswerthe Notizen, vor Allem verlangend, dass die Pille im Magen rasch und sicher zerfällt oder sich löst, und empfiehlt deshalb anstatt Gummischleimes zum Anstossen eine vorräthige, durch 10—15 minutenlanges Erwärmen im Dampfbad bereitete Gallerte aus 1 Th. Traganth, 2 Thle. Glycerin und 2 Thln. Wasser. Für Chininpillen z. B. lautet darnach eine rationelle Formel nach dem Verhältniss von 12 Thle. Chinin. sulfur., 1 Th. Weinsäure und 2 Thln. Tragantgallerte; Campher wird angestossen mit der Gallerte, die einen Zusatz von 10 % Altheepulver erhalten, ätherische Oele mit einer plastischen Masse aus Tragantgallerte und einem lockern vegetabilischen Pulver, etwa Althee. *(Chemist and Druggist. Juni 15. 1883.)* *M.*

Moschus- und Jodoformgeruch entfernt man nach Rieaux in Lyon aus Gefässen durch Ausreiben mit einer Hand voll mit Carbolsäure imprägnirten Sägespähnen und Nachwaschen mit Wasser. *(New Remedies. Juni 1883.)* *M.*

Alaunhaltiger Wein. — In südlichen Gegenden setzt man bisweilen dem Wein Alaun zu. Dies geschieht, wenn es dem Weine an Weinsäure fehlt, und man fürchtet, er würde umschlagen; ferner sucht man durch diesen Zusatz die Farbenschönheit des Weines zu erhöhen, oder man will so dem Weine einen herben, zusammenziehenden Geschmack geben und dadurch seine Verdünnung mit Wasser verdecken. Diese keineswegs unschuldige Verfälchung nachzuweisen, wurden verschiedene Wege empfohlen, von denen P. Carles die 2 folgenden wiederholt versuchte.

Nach dem ersten Verfahren versetzt man den Wein mit Chlorbaryum in genügender Menge, um alle in demselben enthaltenen Sulfate, mit Einschluss jenes der Thonerde zu zerlegen und in Chlorüre zu verwandeln; aus der filtrirten klaren Flüssigkeit wird mit Ammoniumoxalat der Kalk ausgefällt, filtrirt, mit Thierkohle entfärbt, um durch Ammoniakzusatz angeblich alle Thonerde in gallertartigen Flöcken zu gewinnen.

Die zweite, von Lassaigne mitgetheilte Methode lässt in der Siedhitze mit neutralem Bleiacetat im Ueberschusse den Farbstoff,

die Tartrate, Chlorüre, Phosphate und selbst die Sulfate fällen, deren Basen in Acetate umgewandelt wurden. Aus der filtrirten Lösung wird das Blei mit Schwefelwasserstoff entfernt, filtrirt, durch Sieden der überschüssige Schwefelwasserstoff verjagt und durch Uebersättigen mit Ammon angeblich die Thonerde erhalten. Beide Methoden entsprechen Carles nicht. Die von ihm erhaltenen Niederschläge bestanden meist aus Erdphosphaten oder Eisen- und Mangansulfür. Bekanntlich widersetzen sich in einer Lösung enthaltene organische Stoffe, wenn auch nur in geringer Menge vorhanden, dem Fällen von Thonerde.

Verf. fand hiernach, dass um Alaun in Getränken und speciell in Wein nachzuweisen, es unbedingt nothwendig ist, den Farbstoff und sämmtliche organische Stoffe, die darin enthalten sind, zu zerstören.

Verf. schlägt als sicherstes und einfachstes Mittel zu diesem Zwecke das Glühen vor. Er stützt sich hierbei auf folgenden Versuch. In $^1/_2$ Liter eines Weines von unbekannter Herkunft wurde 1 g. Kalialaun gelöst, die Flüssigkeit verdampft und der Rückstand geglüht, um alle organischen Stoffe darin zu zerstören. Die rückständige Masse wurde verrieben und durch Kochen mit salzsäurehaltigem Wasser alles Lösliche entfernt. Durch schwedisches Filtrirpapier filtrirt, wurde eine farblose Flüssigkeit erhalten, die auf 100° erhitzt mit Aetznatron im Ueberschuss behandelt wurde. Hierdurch wurden die verschiedenen Phosphate gefällt und die Thonerde wiedergelöst. Nochmals filtrirte man, setzte Chlorammonium zu und schied durch ein Sieden von mehreren Minuten alle Thonerde ab. Um jede bemerkbare Spur von hierbei zurückgehaltenem Kali zu eliminiren, wurde die Thonerde nochmals in Salzsäure gelöst, mit Ammon gefällt, getrocknet, geglüht und gewogen.

Verf. erhielt bei seinen Versuchen 0,120 bis 0,131 g. Thonerde. Da nach der Berechnung 1 g. Alaun nur 0,108 g. Thonerde liefert, so dürfte dies Mehr dem im Wein natürlich sich findenden Alaun, sowie einer geringen Menge Phosphorsäure zuzuschreiben sein, die hartnäckig die Thonerde begleitet. Giebt diese Methode auch immer grössere Resultate, so entfernen sich dieselben doch wenig von der Wahrheit. *(Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome 7. pag. 373.)* *C. Kr.*

Grünspan mit Sand verfälscht. — Astre fand, dass der Grünspan des Handels bisweilen mit blaugefärbtem Sande gemischt ist. Die qualitative Untersuchung einer Probe desselben zeigte, dass er von Metallen nur Kupfer und eine Spur Eisen enthielt. 10 g. des Grünspans 12 Stunden lang einer Temperatur von 65° ausgesetzt, verloren 4, 3 g. ihres Gewichtes. 10 g. der Probe mit Wasser kalt und in der Siedhitze behandelt, gaben eine Lösung, aus der das Kupfer als Schwefelkupfer gefällt wurde; es zeigte sich so, dass der

in Wasser lösliche Theil der Probe 0,675 g. Kupferoxyd enthielt. Der in Wasser unlösliche Theil des Acetates wurde mit stark essigsäurehaltigem Wasser so lange behandelt, bis eine abfiltrirte Probe mit Kaliumferrocyanat keine Färbung mehr zeigte. Die Lösung enthielt 1,925 g. Kupferoxyd. Der unlösliche Rückstand wog 1,036 g. Die procentische Zusammensetzung des Grünspans war demnach:

Wasser	43
Verunreinigungen . . .	10,36
Kupferoxyd	26
Wasserfreie Essigsäure .	20,64
	100,00.

0,5 g. des unlöslichen Rückstandes verloren durch Glühen 0,013 g. Das hierbei Zurückbleibende sah wie sehr feiner Sand aus und gab mit 1,5 g. Natriumcarbonat zur Rothgluth erhitzt, mit Salzsäure behandelt, zur Trockne verdampft, mit Wasser wieder aufgenommen, filtrirt 0,440 g. reine Kieselerde. Die durch die Filtration erhaltene Flüssigkeit gab mit Ammoniumoxalat einen reichlichen Niederschlag. Die Verunreinigung bestand demnach aus blaugefärbtem Sande. Die Farbe wurde durch verdünnte Aetznatronlauge sehr leicht gelöst und aus dieser grüngefärbten Lösung der blaue Farbstoff mit Salzsäure gefällt. Die Farbe verhält sich ganz wie Berlinerblau. Sie löst sich in Oxalsäure und Ammoniumtartrat, sehr rasch in Natron, woraus sie durch Salzsäure niedergeschlagen wird.

Hitze zerlegt die Farbe vollständig, wobei ein röthlicher Rückstand bleibt, der mit Salpetersäure eine eisenhaltige Lösung giebt. Mit Natrium erhitzt, giebt die Farbe einen Rückstand, der mit Wasser aufgenommen die charakteristischen Eigenschaften der Cyanüre zeigt. Wurde die Farbe 12 Stunden lang mit einer concentrirten Natronlösung behandelt und dann filtrirt, so gab dies eine Lösung, die alle Eigenschaften einer solchen des Natriumferrocyanates besass. Der untersuchte Grünspan enthielt demnach 10,36 % Quarzsand, der mit Berlinerblau gefärbt war. *(Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome 7. pag. 386.)* *C. Kr.*

Freiwillige Zersetzung von Oxalsäure. — G. Fleury theilte schon früher mit, dass Lösungen von Ammoniumoxalat sich mit der Zeit umwandelten und -carbonat bildeten. Diese Aenderung steht in Wechselwirkung mit der Entwicklung eines Mycodermes, das in der Flüssigkeit als feine, schillernde Lamellen erscheint. Seitdem beobachtete Fleury 2 Fälle von Zersetzung der Oxalsäure in verdünnter Lösung: es waren dies Titrirflüssigkeiten die 0,4 und 0,6 g. krystallisirte Säure im Liter enthielten.

Nach Verlauf einiger Jahre zeigten diese Flüssigkeiten nicht mehr die geringste saure Reaction; es hatten sich in ihnen enorme Flocken einer cryptogamischen Vegetation gebildet, analog jener die

in Weinsäurelösungen erscheint. Dagegen erlitt eine andere Titrirlösung, die 6,3 g. Oxalsäure im Liter enthielt, in 4 Jahren nicht die geringste bemerkbare Veränderung. Es scheint demnach, dass in sehr verdünnter Lösung die Oxalsäure ein Nahrungsmittel für die Mycoderme ist, während sie concentrirter ein Mittel bildet, in dem diese Organismen sich nicht entwickeln können. Der Einfluss der Luft war gleich Null in den beobachteten Fällen, indem die Flaschen, welche die verdünnten Lösungen enthielten, nur ein bis zweimal geöffnet worden waren. *(Journal de Pharmacie et de Chemie. Série 5. Tome 7. pag. 388.)* *C. Kr.*

Conservirende Einwirkung der Dämpfe von Aether und Chloroform auf organische Stoffe. — R. Dubois brachte Birnen unter Glasglocken, die mit Dämpfen von Chloroform, Aether, Alkohol, Wasser gesättigte Luft enthielten. In der chloroformhaltigen und in der ätherhaltigen Luft nahmen die Birnen nach einigen Stunden die Färbung abgestorbener Blätter an, in der alkoholhaltigen Luft erschien diese Färbung erst nach Verlauf von 2 bis 3 Tagen, in mit Wasserdampf gesättigter Luft hatten die Birnen selbst noch nach mehreren Tagen ihre Farbe nicht verändert. Die Früchte blieben 3 Monate unter den Glocken.

Nach Verlauf dieser Zeit zeigte sich beim Wiegen, dass sie in chloroformhaltiger Luft 6,75 % ihres Gewichtes, in ätherhaltiger Luft 2,5 %, in alkoholhaltiger Luft nur 0,6 %, in mit Wasserdampf gesättigter Luft 1,14 % verloren, sich in letzterer mit Schimmel bedeckt hatten, was bei den anderen nicht der Fall war.

Verf. konnte Monate lang unter Glocken, die mit Aetherdampf gesättigte Luft enthielten, anatomische Präparate und ganze Thiere conserviren. Es fand sich nicht das geringste Zeichen von Fäulniss; das Wasser aus den Schleimhäuten war nur durch Hämoglobin roth gefärbt. Ebenso bewahrte Verf. Blut auf; die Blutkügelchen zersetzen sich nicht, sie erscheinen nur zusammengezogen. Diese neue Aufbewahrungsweise, bei der Einspritzungen und Untertauchen in Flüssigkeiten nicht vorkommen, kann in sehr vielen Fällen angewandt werden. *(Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome 7. pag. 394; Journ. de thérap.)* *C. Kr.*

Vorkommen von Kupfer in Getreide, Mehl, Brod und anderen Nahrungsmitteln. — Galippe erhielt durch eine Reihe von Analysen in dieser Richtung folgende Resultate:

Weizen aus Mittelfrankreich	enthielt	0,010	Kupfer im Kilogramm.
- von La Châtre (Indre)	-	0,0080	- - -
- - Granvilliers (Oise)	-	0,0052	- - -
- aus Michigan	-	0,007	- - -
Fuchsweizen aus Amerika	-	0,0085	- - -

Weizen aus Californien	enthielt	0,0050	Kupfer im Kilogramm.
- inländischer (Brie)	-	0,0054	- - -
- aus Amerika (weich)	-	0,0108	- - -
- - Russland (Taganrog, hart)	-	0,0088	- - -
- - Algier (hart)	-	0,0062	- - -
Roggen	-	0,0050	- - -
Hafer	-	0,0085	- - -
Gerste	-	0,0108	- - -
Reis	-	0,0016	- - -
Kleie (durchschnittlich)	-	0,014	- - -
Mehl (-)	-	0,0084	- - -
Brod aus der Stadt	-	0,0044	- - -
Feinstes Weizenbrod	-	0,0042	- - -
Engliches Brod	-	Spuren	- - -
Roggenbrod (durchschnittlich)	-	0,00246	- - -
- (grösste Menge)	-	0,0044	- - -
- (kleinste Menge)	-	0,0015	- - -

Galippe bemerkt hierzu, dass sich demnach Kupfer normal in geringerer oder grösserer Menge in den Pflanzen, besonders den Getreidearten und in gewissen vegetabilischen Nahrungsmitteln vorfinde. Kupfer findet sich auch im Brode,[1] ohne dass anzunehmen ist, es sei bei der Bereitung hineingekommen. Jedenfalls haben Sachverständige bei ihren Untersuchungen die vorstehenden Thatsachen zu beachten.

Verf. wundert sich, dass die Pflanzen nicht noch mehr Kupfer enthalten, da doch alljährlich grosse Mengen Kupfervitriol zum Einweichen der Saatkörner behufs Tödtung des Getreiderostes verwandt und so dem Boden zugeführt werden. *(Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome 7. pag. 395; Journ. de thérap.)* *C. Kr.*

Künstliche Butterfarben. — Professor E. Schmitt veröffentlicht die Resultate neuerdings von ihm ausgeführter Untersuchungen von Butterproben, die seine früher (vergl. Seite 53) hierüber gemachten Mittheilungen bestätigen. Ausserdem untersuchte er auch 2 ihm zugesandte Butterfarben.

Eigentlich hält Verf. das Färben der Butter für unerlaubt, glaubt aber doch, dass man es dulden dürfe, wenn der, besonders im Winter, weiss ausfallenden Butter durch Färben ein schöneres, sie verkäuflicher machendes Aussehen gegeben wird, jedoch nur dann, wenn eine unschädliche Farbe in äusserst geringer Menge angewendet wird.

---

1) Vergl. Archiv d. Pharm. Bd. 220. Seite 698.

Seit langer Zeit benutzten die Landwirthe hierzu die Blüthen von Ringelblumen und Saflor, den Saft von Karotten und Safran, alles natürliche, vollkommen unschädliche Farben; später auch noch Curcuma. In neuerer Zeit bemächtigte sich die Industrie der Fabrikation von Butterfarben, von denen der Verf. 2 der bekanntesten untersuchte. Die eine, Orantia genannt, ist eine wässrige dunkelgelborange gefärbte Flüssigkeit von alkalischem Geschmack und harnähnlichem Geruch. Sie enthält 34,50 feste Theile und 965,50 Wasser. Diese festen Theile bestehen aus:

In Alkohol löslichen organischen Stoffen	3,4
In Wasser - - -	3,1
Mineralischen Stoffen	28
Sa.:	34,5.

Die mineralischen Stoffe bestehen aus 25 g. Natriumcarbonat nebst Bestandtheilen einer organischen Asche: Chlorüren, Sulfaten, Silicaten, Phosphaten etc. Der in Alkohol lösliche Theil war ein rothes starkfärbendes Harz und wurde, ausser durch seine übrigen physikalischen und chemischen Eigenschaften, vermöge seiner schön indigblauen Färbung, die es mit Schwefelsäure giebt, als ein Bestandtheil des Orleans erkannt; der in Wasser lösliche Theil bestand aus Bixin, dem gelben Farbstoffe, welchen Orlean gleichfalls enthält. Orantia ist demnach einfach eine Lösung der Farbstoffe des Orleans in alkalischem Wasser, das 25 g. trocknes Natriumcarbonat enthält.

Verf. erhielt eine Flüssigkeit, die alle, auch die butterfärbenden Eigenschaften der Orantia besass, indem er 100 g. krystallisirtes Natriumcarbonat bei gelinder Wärme auf 50 g. Orlean und 1 Liter Wasser einwirken liess und diese Flüssigkeit auf ihre Hälfte eindampfte. Die andere, Carottin genannte Butterfarbe war ein öliges orangegelbes Product, als dessen färbender Bestandtheil gleichfalls Orlean aufgefunden wurde. Der Gedanke, Oel als Auflösungsmittel zu verwenden, erscheint äusserst schlau, da durch Oel das orange Harz des Orleans leichter gelöst wird und sich, beim Buttern zugesetzt, sehr leicht und innig mit dem sich abscheidenden Butterfette mischt.

Orlean ist ganz unschädlich und wird bereits seit mehr als einem Jahrhundert zum Färben von Butter benutzt; auch Chester-Käse färbt man mit ihm. Nach einer vom Verf. angestellten Berechnung ist der von den Fabrikanten beider Butterfarben erzielte Gewinn sehr gross. *(Journal des sciences médicales de Lille. Tome 5. No. 9. pag. 343.)* *C. Kr.*

Dower, dessen Pulvis Ipecacuanhae opiatus schon vielen Leuten „inneres Leiv und peristaltische Wehen“ gemildert hat, war ein Freund, wahrscheinlich Schüler des grossen Sydenham, begann

seine ärztliche Praxis in Bristol, wo er viel Geld erwarb, aber nach mehr strebte und sich deshalb mit etlichen Kaufleuten zur Ausrüstung zweier Kaperschiffe nach der Südsee verband. In dem einen, dem „Duke" befehligt von Capitän Woodes Rogers, segelte er selbst am 2. August 1708 von Bristol ab. Auf dem Hinwege nach dem Bestimmungsorte landete Dower am 2. Februar 1709 auf Juan Fernandez, wo er Alexander Selkirk, den Ur-Robinson, auffand, der auf der Insel 4 Jahre und 4 Monate einsam gelebt hatte, und ihn auf dem „Duke" mitnahm. Im April 1709 nahm Dower Ginaguil, eine Stadt in Peru, mit Sturm. Im December 1709 machten die beiden Kaper eine grosse und werthvolle Prise ein Schiff mit 20 Kanonen und 190 Mann Besatzung, auf welches sich Dower vom „Duke" begab, Alexander Selkirk als Schiffsmeister mit sich nahm und im October 1711 England wieder erreichte. Nach dieser Abenteurerfahrt nahm Dr. Dower seinen Wohnsitz in London, wo er bald eine grosse Praxis fand. Seine Patienten und die Apotheker, die ihn zu consultiren wünschten, richteten ihre Briefe nach dem „Jerusalem Kaffee-Hause", wo er zu gewissen Tagesstunden die meisten seiner Patienten empfing. *(Canadian Journal of Medical Science. — American Journal of Pharmacy. Vol. LV. 4. Ser. Vol. XIII. pag. 108.)* *R.*

Tinctura anticholerica Bastleri wird nach folgender Vorschrift von Labler (aus Zeitschrift: „Casopis ceského lékárnictva") als beständiges Präparat erhalten, das nicht trübe ist und sich nicht in Schichten trennt. 5 Theile Zimmt werden 3 Tage mit 25 Theilen starkem Alkohol digerirt, ausgepresst und zu 24 Theilen der erhaltenen Tinctur zugesetzt je 4 Theile ätherisches Oel von Anis, Cajeput und Wachholderbeeren, Aethyläther 12 Theile und Haller'sches Sauer 1 Theil, schliesslich filtrirt. *(American Journal of Pharmacy. Vol. LV. 4. Ser. Vol. XIII. pag. 75.)* *R.*

Bei Bereitung von Jodtinctur bemerkte Lehman (Philadelphia), dass das Jod sehr leicht löslich wurde, wenn der Mischung von Alkohol und Jod in einem Glasgefässe eine kleine Menge Clornatrium zugesetzt wurde. Die Anwendung eines Mörsers zum Verreiben kann durch diesen einfachen Zusatz ganz in Fortfall kommen. Die lösende Wirkung alkalischer Chloride auf Jod in Wasser ist bekannt, es ist also eine ähnliche Wirkung in Gegenwart von starkem Alkohol vorauszusetzen; da aber Chlornatrium in starkem Weingeist nur sehr wenig löslich ist, so erscheint die bezeichnete schnelle Lösung sehr bemerkenswerth. *(American Journal of Pharmacy. Vol. LV 4. Ser. Vol. XIII. pag. 145 u. 157.)* *R.*

Cold Cream wird leicht ranzig. Um dies zu verhindern, ist Salicylsäure ein vorzügliches Mittel, das zugleich die Heilkraft steigert. *(American Journal of Pharmacy. Vol. LV. 4. Ser. Vol. XIII pag. 87.)* *R.*

Jodin und Bromidin. — Von Jodin, dem „idealen Alterativum", wird angegeben, dass es in je 3,654 Fluidgrammen 30,45 Centigr. Jodkalium und 18,27 Centigr. Eisenphosphat enthalte. Lyons fand bei der Analyse, veröffentlicht in Detroit „Lancet", dass der Gehalt in 3,654 Fluidgrammen ein wenig weniger als 18,27 Centigr. Jodkalium und einige Spuren von Eisen war.

Bromidin soll angeblich in je 3,654 Fluidgrammen je 91,35 Centigr. reines Bromkalium und gereinigtes Chloral und je 7,612 Milligr. echtes bestes Extr. Cannab. indic. und Hyoscyami enthalten. Die Analyse ergab jedoch, dass es nur 4,994 Gramm Bromkalium und etwa 5,480 Gramm Chloralhydrat in 30 Fluidgrammen enthielt, statt je 7,308 Gramm, und dass Extract. Cannab. indic. durch Abwesenheit glänzte.

In diesen Präparaten, wie in manchen andern, stimmt also die angegebene Zusammensetzung mit der wirklichen nicht überein, sondern die Fabrikanten benutzen aus ihnen selbst am besten bekannten Gründen die eine Formel zu Fabrication und die andere zur Reclame. *(Pacific Med. and Surg. Journ. — American Journal of Pharmacy, Vol. LV, 4. Ser., Vol. XIII, pag. 105.)* *R.*

Benzoë und Styrax zum Conserviren von Salben. Franklin Scholl stellte mit Benzoëtinctur und Styraxtinctur von gleicher Stärke (90 Gramm zu 1/2 Liter Alkohol) und frischem Fett resp. einfachem Cerat Versuche an:

1. Fett	30 g.	und	Styraxtinctur .	3,654 g.
2. Fett	30 „	„	Styraxtinctur .	1,827 „
3. Fett	30 „	„	Stxraxtinctur .	15 Tropfen.
4. Einfaches Cerat .	30 „	„	Styraxtinctur .	3,654 g.
5. Einfaches Cerat .	30 „	„	Styraxtinctur .	1,827 „
6. Fett	30 „	„	Benzoëtinctur .	3,654 „
7. Fett	30 „	„	Benzoëtinctur .	1,827 „

Die Specimina wurden in weitmündige Flaschen gebracht, leicht mit Papier bedeckt, um Luft hinzuzulassen, aber den Staub abzuhalten, und vom 3. April 1881 ab in einem offenen Repositorium während der warmen Sommermonate dem Lichte und der Hitze ausgesetzt. Am 30. August waren 2 und 3 ranzig und zum Gebrauche untauglich, die übrigen waren noch in gutem Zustande. Am 20. October zeigte sich eine wahrnehmbare Veränderung in 1 und 5, nach kurzer Zeit waren sie ranzig; gegen Ende November begann 7 ranzig zu werden.

Es ist demnach zum Conserviren von Salben Benzoë dem Styrax vorzuziehen; sind die Salben innerhalb 2 bis 3 Monaten zu verbrauchen, so genügt auch Styrax als Conservirungsmittel. *(American Journal of Pharmacy, Vol. LV, 4. Ser., Vol. XIII, pag. 88.)* *R.*

Wirkung des Tabaks auf die Temperatur und den Puls. — Dr. Troitoki veröffentlicht eine Tabelle, in der er den Puls

und die Temperatur von mässig rauchenden Personen aufführt und daraus schliesst, dass der Tabak keineswegs so unschuldig ist, wie man es allgemein glaubt. Bei den Personen von mittlerer Constitution war, wenn sie nicht rauchten, die Durchschnittstemperatur während 24 Stunden 36,76 ⁰ und der Puls 72,9. Wenn sie rauchten, so erreichten diese Zahlen 37,02 ⁰ und 89,9; der Tabak erzeugte also eine Erhöhung der Temperatur um 0,26 ⁰ und eine Beschleunigung des Pulses um 17 Pulsschläge. Bei schwachen Personen war die Zunahme der Temperatur 0,43 ⁰ und jene der Pulsschläge = 11,9. Bei kräftigen Personen betrug die Vermehrung 0,22 ⁰ und 10,6. Nimmt man das Mittel aller Beobachtungen, so ergiebt sich, dass der Tabak die Körpertemperatur um 0,29 ⁰ und die Pulsschläge um 12,7 vermehrt. Wenn man mit 1000 die Temperatur der Nichtraucher bezeichnet, so ist jene der mässigen Raucher 1008 und während der Puls bei ersteren 1000 mal schlägt, schlägt er bei letzteren 1180 mal. *(Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome 8. pag. 34. Annales d'hygiène.)* *C. Kr.*

Giftige Wirkung von Chinin und Cinchonin. — Rochefontaine fand, dass die Einspritzung von 0,025 g. Chininsulfat unter die Haut eines 30 g. schweren Frosches dessen Tod nach 2 bis 3 Tagen bewirkt. Um dasselbe Resultat mit Cinchoninsulfat zu erlangen, müssen davon 0,35 g. eingespritzt werden. Ein erwachsenes Meerschweinchen stirbt nach einer subcutanen Injection von 0,20 g. Chininsulfat in einer Stunde. Von Cinchoninsulfat bedarf es hierzu 0,23 g. Kaninchen, die 1800 g. wogen, unterlagen in 2 $^1/_2$ Stunden der Wirkung von 1 g. Chininsulfat, das unter die Haut eingespritzt wurde. Ein solches das 2200 g. wog, starb, nachdem es 0,40 g. Cinchoninsulfat erhalten hatte. Um den Tod eines 12 kg. wiegenden Hundes in etwa 2 $^1/_2$ Stunden herbeizuführen, genügt eine subcutane Injection von 2 bis 2,5 g. Chininsulfat. Um in 8 bis 9 Stunden einem 7,5 kg. schweren Hund den Tod zu geben, bedarf es einer Einspritzung von mindestens 2 g. Cinchoninsulfat. Entkräftung und paralytische Schwäche sind die allgemeinen Symptome, die beim Frosch dem durch Chinin oder Cinchonin bewirkten Tode vorausgehen. Bei den Meerschweinchen, Kaninchen und Hunden, die Chinin unter die Haut erhielten, gehen dem Tode die bekannten Erscheinungen von Chininrausch, Erbrechen, Athmungsbeschwerden mit darauffolgender Verlangsamung der Respiration, paralytischer Schwäche, gewöhnlich von Krämpfen oder convulsivischem Zittern begleitet, voraus. Von 12 Hunden bekamen 8 epileptische Krämpfe. Bei einem Kaninchen konnte Verf. 160 Athemzüge in der Minute zählen. Die epileptischen Krämpfe begleiteten besonders die Cinchoninvergiftung, sie fehlen häufig bei den Meerschweinchen und Kaninchen. Bei Cinchonin beobachtet man das durch Chinin bewirkte Erbrechen nicht. Diese Erbrechungen von schaumigem Speichel, $^1/_4$ Stunde nach der sub-

cutanen Injection des Chinins gesammelt, enthielten Chinin in beträchtlicher Menge. Diese Versuche scheinen festzustellen, übereinstimmend mit den gegenwärtig bekannten Erfahrungen, dass das Chinin viel wirksamere physiologische Eigenschaften besitzt als Cinchonin. Beide erregen Zuckungen, das zweite mehr als das erstere; auch unterscheidet sich das Chinin durch seine brechenerregende Wirkungen und seine die Thätigkeit des Centralnervensystems herabmindernde Einwirkung. *(Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome 8. pag. 31. Ac. d. sc., 96, 503, 1883.)*
C. Kr.

Haltbare Kupferlösung für Zuckerbestimmungen. — Sonnerat studirte seit längerer Zeit diese Lösungen und experimentirte besonders mit Barreswillschen und Fehlingschen Lösungen; er gelangte zwar noch nicht zum Abschluss seiner Arbeiten, erhielt jedoch bei dem öfteren Darstellen zahlreicher alkalischer Kupfertartratlösungen eine Flüssigkeit, die selbst in einem nicht mehr vollen Glase und dem Tageslicht ausgesetzt, nicht die geringste Spur von Reduction zeigt, und deren Titer sich nicht ändert. Es werden hierzu in 34 g. dest. Wasser 639 mg. reines krystallisirtes Kupfersulfat kalt gelöst; andrerseits ebenfalls kalt 173 g. chemisch reines und krystallisirtes Kaliumtartrat in 600 g. Natronlauge von 1,12 spec. Gew., nach und nach zu dieser basischen Lösung die kalte Kupfersulfatlösung zugesetzt und die gemischten Flüssigkeiten zu einem Liter verdünnt. Die Vorsicht, die verschiedenen Lösungen immer kalt zu bereiten, ist nach Ansicht des Verf. mit das Wesentlichste, die freiwillige Reduction der Fehlingschen Lösung zu verhindern. *(Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome 8. pag. 28.)* *C. Kr.*

Analyse eines Speichelsteins. — Mallat-Vichy untersuchte einen von Dr. Besson erhaltenen Speichelstein, der von unregelmässig birnförmiger Gestalt auf 2 Seiten abgeplattet war und gelblich gefärbt erschien; er fühlte sich rauh, uneben, trocken und erdig an und hatte ganz das Aussehen eines mit kleinen Höckern bedeckten Blasensteins. Er wog 0,71 g., war 18 mm. lang und maass an seiner breitesten Stelle 10 mm. Er war schwerer als Wasser. In der Mitte durchsägt zeigte er weder einen Kern noch concentrische Lagen. Sein Inneres erschien kreideartig; nicht krystallinisch. Seine Analyse ergab folgende Zusammensetzung:

Organische Stoffe . . .	21	pCt.
Wasser	5	-
Calciumphosphat	68	-
Calciumcarbonat	6	-

(Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome 8. pag. 27.)
C. Kr.

Ballons mit Sauerstoffgas. — Godin-Paris hatte sich öfters mit Herstellung und Abgabe von reinem Sauerstoff zu Einathmungen gegen Asthma und Anämie zu beschäftigen. Die grossen Kosten, welche die bisher gebräuchliche Aufbewahrungs- und Transportgefässe dieses Mittels verursachten, brachten ihn auf die Idee, zu diesem Zweck die billigen allbekannten Kinderballons zu verwenden. Er fand sie hierzu wohlgeeignet. Ihre dünne Hülle erwies sich als hinlänglich widerstandsfähig und undurchdringlich, um den Sauerstoff ohne merklichen Verlust 24 Stunden lang darin aufzubewahren.

So gut wie ohne Verlust hielt sich derselbe 14 Tage lang in den Ballons, wenn man sie mit einer dünnen Schicht überzog, die in Wasser löslich ist und sich leicht wieder entfernen lässt. Das Gas entflammt mit gleicher Lebhaftigkeit glimmende Zündhölzchen, auch zeigt sich keine Endosmose und Exosmose zwischen dem eingeschlossenen Sauerstoffe und der äusseren Luft.

Diese mit 10 bis 20 Liter Sauerstoff gefüllte Ballons lassen sich in etwas Watte eingehüllt in kleinen, leichten Kistchen anstandslos transportiren und per Post verschicken. Man kann sie 2 bis 3mal zum Füllen mit Sauerstoff wiederbenutzen. Ihr Gebrauch beim Einathmen ist sehr einfach, indem jeder Ballon mit einem kleinen Hahn versehen ist, an den man ein hinreichend langes Gummirohr mit einem Mundstück von Glas befestigt. Durch leichten Druck des Ballons, Stellung des Hahns und eventuelles Zusammendrücken des Gummirohres lässt sich der Gaszufluss für den Einathmenden bequem reguliren. *(Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome 8. pag. 26.)* *C. Kr.*

Einwirkung von Schwefel auf die alkalischen Phosphate. — Filhol und Senderens fanden, dass wenn man sehr fein vertheilten Schwefel mit einer Lösung von dreibasischem Kalium- oder Natriumphosphat mischt, bei gewöhnlicher Temperatur sich nicht die geringste bemerkbare Aenderung in der Natur des Salzes zeigt. Anders verhält es sich, wenn die Mischung auf die Temperatur von 100° gebracht wird. Dann bildet sich nämlich eine beträchtliche Menge von mehrfach geschwefelter Schwefelverbindung und alkalischem unterschwefligsaurem Salz. Wenn mit ein wenig concentrirten Lösungen gearbeitet wurde, wandelte das dreibasische Natriumphosphat in weniger als 2 Stunden sich in zweibasisches Natriumphosphat um, entsprechend der Gleichung:

$$6\,Na^3PO^4 + 3\,H^2O + S^n = 2\,Na^2S^n + Na^2S^2O^3 + 6\,Na^2HPO^4.$$

Man erkennt durch Vergleichung der der Bildung der Systeme correspondirenden Wärmemengen leicht, warum keine Reaction in der Kälte eintritt; denn während dem ersteren eine Entwicklung von 1407,3 Calorien entspricht, so entbindet das zweite nur 1385,5 Calorien. Die Einwirkung des Schwefels auf die Phosphate kann unter

dem vereinten Einflusse von Wärme und Zeit noch viel weiter gehen. In diesem letzteren Falle werden die zweibasischen Natrium- und Kaliumphosphate zersetzt und es bildet sich Schwefelverbindung und unterschwefligsaures Salz. Um die Grenze dieser Einwirkung aufzufinden, wurde während 144 Stunden eine Lösung, die 52,82 g. zweibasisches Natriumphosphat im Liter mit Schwefel gemischt enthielt, in einer Temperatur von 100^0 erhalten.

Um den Einfluss der Luft auf die Schwefelverbindungen abzuhalten, wurden die Röhren, die das Gemenge enthielten, vor der Lampe zugeschmolzen. Nach Verlauf dieser Zeit wurde die Flüssigkeit analysirt und sorgfältig die gebildete Schwefelverbindung und das unterschwefligsaure Salz bestimmt. Die durch den Schwefel dem Phosphat entzogene Natronmenge war 16,8 g. Wenn das zweibasische Natriumphosphat zu anderthalbbasischem Phosphat reducirt worden wäre, so hätte diese Menge 18,4 g. betragen müssen. Die Einwirkung scheint demnach auf die Bildung dieses letzteren Salzes hinauszulaufen.

Bei einem zweiten Versuche wurde das Gemenge von Schwefel und zweibasischem Phosphat während 336 Stunden erhitzt, wobei die dem Phosphat entzogene Natronmenge bis auf ungefähr 0,0025 g. jener entsprach, welche die Bildung von anderthalb basischem Phosphat erforderte, das, wie die Verf. früher[1] zeigten, sich gegen Lackmus neutral verhält, krystallisirbar und genau definirt ist.

Diese Grenze konnten die Verf. nicht überschreiten. Die Einwirkung des Schwefels auf die alkalischen Phosphate, scheint demnach zu der Ansicht zu führen, die Phosphorsäure sei eine anderthalbbasische Säure mit gemischter Function. *(Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome 8. pag. 16.)* *C. Kr.*

Grünspan. — Wie N. Gille mittheilt, liefert seit einiger Zeit der Handel einen Grünspan, der beinahe gänzlich aus neutralem, anstatt aus basischem Kupferacetat besteht. Man merkt dies leicht an seiner Form, seiner viel dunkleren Farbe und besonders seiner fast vollständigen Löslichkeit in Wasser. Diese Substitution verdient ebensogut Aufmerksamkeit, wie die Verfälschungen, weil das neutrale Acetat äusserlich angewandt viel energischer wirkt, indem es seine Einwirkung viel tiefer erstreckt und so ganz andere Resultate ergeben kann, als man zu erzielen wünscht. *(Journal de Pharmacie d'Anvers. Tome 39. Juin 1883. pag. 219.)* *C. Kr.*

Bildung einiger Schwefelverbindungen durch Druck. Spring-Lüttich gelang es, wie er bereits früher (Annales de Ch. et de Phys. Série 5. Tome 22. pag. 170) mittheilte, Theile fester Körper nur durch genügend starken Druck zu einer homogenen

---

1) Vergl. Archiv d. Pharm. Bd. 220. Seite 630.

Masse zu verbinden, als wenn man sie durch Schmelzen erzeugt hätte. Hierzu genügte bei einigen Körpern ein Druck von 2000 Atmosphären, während bei anderen ein solcher von 10000 und mehr nöthig war. Auch gelang es ihm auf diese Weise chemische Verbindungen zu erzeugen. So erhielt er durch einfaches Pressen eines Gemenges von Schwefel- und Kupferpulver Schwefelkupfer und ebenso Jodquecksilber durch Zusammendrücken von Chlorquecksilber und Jodkalium etc. Ebenso gelang es durch Druck aus Mischungen verschiedener Metallpulver Legirungen herzustellen, die bei gleicher Zusammensetzung denselben Schmelzpunkt besassen, wie solche, die durch Zusammenschmelzen hergestellt werden können.

Verf. experimentirte mit Mischungen von Schwefel und verschiedenen Metallen oder Metalloïden, wobei er die Metalle als feinen Feilstaub mit reinen gewaschenen Schwefelblumen im entsprechenden Atomgewichtsverhältniss der zu erlangenden Schwefelverbindung genau mischte. Das so zubereitete Pulver wurde zuerst einem Druck von 6500 Atmosphären ausgesetzt. (Wie man so starken Druck bequem erzeugen kann, beschrieb Verf. an der eingangs citirten Stelle.) Die Masse wird hierdurch fest, dicht und lässt unter dem Mikroskope erkennen, dass die Wirkung von Schwefel und Metall überall stattfand, wo die Elemente in Contact waren. Die erhaltene Masse wurde mit Hülfe einer Feile in ein feines Pulver verwandelt und dieses Pulver wieder comprimirt.

Dies Verfahren wird so oft wiederholt, bis sich mit dem Mikroskop nicht das kleinste Theilchen von Metall oder freiem Schwefel entdecken lässt. Gewöhnlich genügen schon 2 bis 3 Pressungen, um ein vollkommenes Resultat zu erlangen; nur die harten Metalle oder die wenig chemische Verwandtschaft mit dem Schwefel besitzen, nöthigen zu 6, 8 oder mehrmaligem Zusammendrücken. Auf diese Weise dem Druck unterworfene Gemenge waren folgende:

1) Schwefel und Magnesium. Nach 6 Pressungen wurde eine graue, auf der Oberfläche schwach metallglänzende Masse erhalten, die sich in Wasser bei 50 bis 60° mit langsamer Schwefelwasserstoffentwicklung löst; die Flüssigkeit wird goldgelb. Ein Tropfen Salzsäure bewirkt sofort eine starke Schwefelwasserstoffentwicklung und gleichzeitige Bildung eines Schwefelniederschlages. Hierdurch ist bewiesen, dass Magnesium und Schwefel unter der Einwirkung des Druckes sich verbinden und einfach- oder möglicherweise mehrfach Schwefelmagnesium bilden.

2) Schwefel und Zink vereinigen sich nach 3 Pressungen zu einer Masse, die natürlicher metallglänzender Blende zum Verwechseln ähnlich ist und von verdünnter Schwefelsäure unter Schwefelwasserstoffentwicklung gelöst wird.

3) Schwefel und Eisen geben nach 4 Pressungen eine so harte Masse, dass die Feile sie nur mit Mühe angreift, sie ist homogen und löst sich leicht unter continuirlicher Entwicklung von H^2S

in verdünnter Schwefelsäure. Erhitzt man das Product der Pressung in einer geschlossenen Röhre, so schmilzt dasselbe ruhig ohne Lichterscheinung, was Verf. als sichersten Beweis der stattgefundenen chemischen Verbindung ansieht.

4) Schwefel und Cadmium. Drei Pressungen geben eine homogene graugelbe Masse, deren Pulver gelb ist, aber minder rein als jenes von durch Fällung erhaltenem CdS. Concentrirte Salzsäure löst die Masse unter Entwicklung von H^2S.

5) Schwefel und Aluminium. Man erhält nach 5 Pressungen eine Masse, die mit verdünnter Salzsäure eine stürmische Schwefelwasserstoffentwicklung giebt; dies Resultat bezeichnet Verf. als unvollständig.

6) Schwefel und Wismuth verbinden sich nach 2 Pressungen mit grosser Leichtigkeit zu einer schwarzen homogenen Masse.

7) Schwefel und Blei verbinden sich durch Druck noch leichter wie Schwefel und Wismuth zu einem Producte von metallischem Aussehen und durch das Mikroskop erkennbar dünnblättrigem Bruche.

8) Schwefel und Silber vereinigen sich langsam; erst 8 Pressungen ergeben eine homogene Masse.

9) Schwefel und Kupfer geben nach drei Pressungen eine vollkommene Verbindung, die erhitzt weder eine Wärme- noch eine Lichtentwicklung zeigt.

10) Schwefel und Zinn liefern nach drei Pressungen eine Masse, die feine graugelbe Feilspäne giebt und sich leicht in warmer Schwefelnatriumlösung auflöst. Es bildet sich demnach durch das Zusammendrücken von Schwefel und Zinn zweifach Schwefelzinn.

11) Schwefel und Antimon. Nach zwei Pressungen erhält man eine grauschwarze Masse, die in Farbe und Glanz dem Grauspiessglanzerz ähnlich ist und deren Pulver sich leicht in warmer Salzsäure löst und Schwefelwasserstoff entwickelt.

12) Versuche mit Schwefel und rothem Phosphor, sowie mit Schwefel und Kohle waren vollkommen resultatlos; es bildete sich nicht die geringste Spur von Schwefelphosphor oder von Schwefelkohlenstoff.

Die negativen Resultate erscheinen dem Verf. von besonderem Interesse. Bekanntlich hat rother Phosphor ein grösseres spec. Gewicht = 1,96 (2,14?) als weisser Phosphor = 1,82. Frühere Versuche zeigten dem Verf., dass bei genügendem Drucke ein Körper, der verschiedene allotropische Zustände annehmen kann, denjenigen annimmt, der seinem grösseren specifischen Gewichte entspricht. Es ist folglich unmöglich, dass man durch Zusammendrücken rothen Phosphor in weissen umwandeln kann. Andererseits ist bekannt, dass sich ungestraft Schwefel mit rothem Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur mischen lässt, ohne dass eine Verbindung erfolgt; um

sie hervorzubringen, muss die Temperatur bis auf 260° erhöht werden.

Ebenso ist bekannt, dass die Verwandtschaft des Kohlenstoffs für den Schwefel oder selbst für den Sauerstoff erst bei einer der Rothgluth nahen Temperatur bemerkbar wird, ebenso wie die Verwandtschaft des rothen Phosphors für den Sauerstoff erst bei einer relativ hohen Temperatur hervortritt. Es scheint dies dafür zu sprechen, dass der Kohlenstoff, wie der rothe Phosphor, um mit einem andern Körper sich zu verbinden, vorher seinen allotropischen Zustand ändern muss.

Rose fand, dass bei einer Temperatur von etwa 500° die specifische Wärme des Kohlenstoffs dem Gesetze von Dulong und Petit folgt. Der Kohlenstoff erlitte demnach bei dieser Temperatur einen Anfang von Entpolymerisation. Thatsache ist, dass er bei dieser Temperatur mit Leichtigkeit in Sauerstoff verbrennt; seine chemische Verwandtschaft ist also wiedererschienen. Krystallisirter Kohlenstoff, oder selbst freier amorpher Kohlenstoff, sind bei gewöhnlicher Temperatur ohne chemische Wirksamkeit, wenn sie jedoch durch Temperaturerhöhung einen anderen Zustand annehmen, wandeln sie sich in einen andern Kohlenstoff um; sie bilden dann in Wahrheit einen vierten allotropischen Zustand und sind mit einer grossen Verbindungsfähigkeit ausgestattet. Die grosse Menge von Körpern, welche das Studium der Derivate des Kohlenstoffs uns kennen lehrt, ist ein überraschendes Zeichen der unendlichen Verschiedenheit der Verbindungen, welche der neue Kohlenstoff bilden kann.

Verf. meint, es liesse sich, vorausgesetzt, dass diese Folgerungen begründet seien, fragen, ob der Kohlenstoff, welcher in die Verbindung nicht allein organischer, sondern auch organisirter Körper eintritt, nicht ein Kohlenstoff eines anderen allotropischen Zustandes ist.

Derselbe könnte charakterisirt werden durch die Erscheinung von Eigenschaften oder Formen neuer Verbindungen, die ihren Ausdruck in den Lebenserscheinungen finden. Mit anderen Worten: ein Derivat des Kohlenstoffs müsste, um ein Theil eines lebenden Körpers zu werden, vorher in seinen Atomen eine gleiche Umwandlung erleiden, wie die, welche dem amorphen Kohlenstoffe gestattet, in die Verbindung organischer Körper einzutreten. *(Bulletin de la Société chimique de Paris. Tome 39. No. 12. pag. 641.)* C. Kr.

Vergiftung durch Jod. — Mondon-Toulouse gelang es durch Anwendung einer Lösung von 2 g. Natriumthiosulfat in 150 g. Wasser eine Jodvergiftung mit vollständigem Erfolge zu bekämpfen. Es war bei einem Kinde, das kurze Zeit vorher etwa 15 g. Jodtinktur getrunken hatte und fürchterliche Leibschmerzen empfand. Bereits der erste Esslöffel voll von obiger Lösung bewirkte starke

durch Jod gelb gefärbte Erbrechungen, die auf den zweiten Löffel voll schon weniger gefärbt erschienen. Es wurde so das Jod nach und nach umgewandelt, die erste Gefahr ging vorüber, das Kind litt weniger und der anlangende Arzt konnte durch Verordnen von Stärke und Milch den letzten üblen Folgen begegnen.

Verf. erinnert bei dieser Veranlassung daran, dass Natriumthiosulfat das beste und am raschesten wirkende Gegengift für Jod ist. Die stattfindende Zersetzung erfolgt nach der Formel:

$$2\,(S^2O^3Na^2) + 2\,J = 2\,Na\,J + S^4O^6Na^2.$$

(Bulletin commercial de l'Union pharmaceutique. 11. Année. Nr. 4. pag. 178. Bull. de la Soc. de Ph. du Sud-Ouest.) *C. Kr.*

Untersuchung von Chininsulfat des Handels. — Veranlasst durch die vielbesprochene Verfälschung von an Pariser Spitäler geliefertem Chininsulfat mit Cinchoninsulfat, untersuchte Huguet-Clermont-Ferrand 5 Proben Chininsulfat, die aus verschiedenen Fabriken stammten und dem Handel entnommen wurden. Das Resultat seiner Untersuchungen hat er in folgender Tabelle zusammengestellt, wobei er, um allen Weiterungen vorzubeugen, die untersuchten Proben einfach mit fortlaufenden Nummern bezeichnete.

Nr. der Probe	Grad der Weisse	Schönheit der Krystallisation	Wasser	Chinin	Baryumsulfat	Polarimetrische Ablenkung	Cinchonin
1	1	3	13,80	70,50	28,50	—19°4′	Sehr geringe Spuren (Zulässig 3 Proc.)
2	3	4	16,10	69,00	30,00	—19°14′	
3	5	5	12,57	72,00	30,00	—19°2′	
4	4	1	14,20	73,50	—,—	—19°	
5	2	2	17,50	71,00	29,2	—19°20′	
Nach der Theorie:			14,45	74,30	26,7	—21°32′	

Für die polarimetrischen Versuche wurden 2,5 g. Chininsulfat mit Wasser zu 50 ccm. gelöst. Alle untersuchten Proben erwiesen sich also als rein und differiren eigentlich nur durch ihren Wassergehalt, doch ist dieser Unterschied unerheblich.

Bemerkenswerth erschien dem Verf., dass von Baryumsulfat mehr erhalten wurde, als die Theorie berechnet und dass die Proben sämmtlich Spuren von Ammoniak enthielten. Alle Proben verbrannten indessen, ohne Rückstand zu hinterlassen. *(Bulletin commercial de l'Union pharmaceutique. 11. Année. Nr. 4. pag. 177.)* *C. Kr.*

Gegen Frostbeulen. — Vigier hatte öfter Gelegenheit die ausgezeichneten Erfolge, welche die beiden hier folgenden von

Dr. Gueneau de Mussy zusammengestellten Recepte gaben, zu constatiren.

1. Chinawein . . . . 70 g.
Kampferalkohol . . . . . 30 -
Arnikatinktur . . . . 12 -
Jodkalium . . . . 4 -
Laudan. liquid. Sydenhami . . 4 -

m. Abends sind die kranken Finger in mit dieser Flüssigkeit getränkte Flanellläppchen einzuhüllen.

2. Schweinefett . . . . . . 15 g.
Rosenpomade . . . . . . 2,5 -
Gebrannter Alaun . . . . 2,5 -
Jodkalium . . . . 1 -
Laudanum de Rousseau . . 1 -

m. Der gebrannte Alaun (bei 250° ausgetrockneter Alaun) wird mit 3 g. Mandelöl sorgfältig verrieben, die fetten Körper zugesetzt und, nachdem gut gemischt, das Laudanum und das vorher in 1 g. dest. Wasser gelöste Jodkalium damit vereinigt.

Für offene Frostbeulen wird auch eine Salbe aus 15 g. Fett, 0,5 g. Lycopodium und 0,5 g. Tannin empfohlen. *(L'Union pharmaceutique. Tome 24. Nr. 5 pag. 198. Gaz. hebdom.)* *C. Kr.*

Neue volumetrische Bleibestimmung. — Dieses Verfahren von E. Haswel giebt nach ihm ausgezeichnete Resultate, kann aber zum Bestimmen von Blei nur angewandt werden: in Gegenwart von Salzen der Alkalien, alkalischer Erden, des Chromoxyds, Zinkoxyds, Eisenoxyds oder auch kleiner Mengen von Silbersalzen; nicht dagegen, wenn die Lösung Salze von Mangan, Kobalt, Nickel und Eisenoxydul enthält.

Setzt man einige Tropfen Aetzkali oder -natronlauge zu einer verdünnten Bleinitratlösung, fügt dann Kaliumpermanganat zu, indem man schwach erwärmt, so entfärbt sich die Lösung so lange, als noch Blei in derselben vorhanden ist, in Folge der Bildung eines dunkelbraunen Niederschlages; alles Blei wird so gefällt, die Flüssigkeit muss dann noch am Ende der Arbeit schwach alkalisch reagiren. Es ist aber sehr vortheilhaft, die Kalilauge durch in Wasser vertheiltes Zinkoxyd zu ersetzen, denn die Reaction erfolgt alsdann viel schneller.

Beim Titriren füge man zu der neutralen oder schwach sauren Bleinitratlösung in Wasser suspendirtes Zinkoxyd und setze alsdann kalt eine titrirte Kaliumpermanganatlösung zu bis zur Rosa-Färbung der Flüssigkeit; man erhitzt, die Farbe verschwindet und setzt man aufs neue so oft 1 oder 2 Tropfen Permanganatlösung noch zu, bis die Färbung selbst nach minutenlangem Sieden bestehen bleibt. Wenn die Bleinitratlösung sehr verdünnt ist, so erfolgt die Reaction erst vollständig nach Zusatz von einigen Tropfen Kalilauge. Man berech-

net gestützt auf die Gleichung: $5\,Pb(NO^3)^2 + 2\,KMnO^4 + 10\,KOH = 10\,KNO^3 + 5\,H^2O + 5\,PbO^2 . 2\,MnO . K^2O$. *(Répertoire de Pharmacie. Tome 11. Nr. 4. pag. 160. Moniteur Quesneville.)* *C. Kr.*

Eine Verbindung von Phosphorsäure und Kieselerde, welche von Hautefeuille und Margottet dargestellt wurde, krystallisirt nach ihrer Mittheilung unter denselben Bedingungen, wie die Metaphosphate von Aluminium, Eisen, Chrom und Uran. Man erhält diese Verbindung, indem man Kieselerde, die von der Zerlegung des Fluorsiliciums durch Wasser herrührt, zu in einem Platintiegel in ruhigem Flusse sich befindender Metaphosphorsäure zufügt. Wenn diese Kieselerdevarietät einfach getrocknet ist, so erfolgt die Verbindung sofort; ist sie vorher stark geglüht worden, so vollzieht sich die Verbindung zwar noch, aber sehr langsam. Kieselerde, die von der Zerlegung von Silicaten herrührt, widersteht der Einwirkung von geschmolzener Metaphosphorsäure. Die Verbindung von Kieselerde mit Phosphorsäure ist in einem Ueberschusse von geschmolzener Phosphorsäure wenig löslich. Eine kleine Menge Kieselerde, dieser Säure zugesetzt, lässt zahlreiche mikroskopische Krystalle entstehen. Diese Krystalle werden grösser, wenn man nach und nach amorphe Kieselerde in kleinen Mengen der auf 700 bis 800° erhitzten Metaphosphorsäure zusetzt. Die so erhaltenen, durch siedendes Wasser leicht von ihrem Lösungsmittel zu trennenden Krystalle sind farblose, durchsichtige Octaëder ohne merkliche Einwirkung auf das polarisirte Licht; sie sind selten unregelmässig; die einzigen, bei vielen Darstellungen beobachteten Modificationen waren kleine Abstumpfungen von Winkeln. Die Härte dieses Phosphates ist gross genug, um Glas zu ritzen, sein spec. Gewicht ist 3,1 bei 14°; es schmilzt beim Erhitzen vor dem Löthrohr auf Platinblech und giebt ein farbloses Glas, das beim Erkalten sein glasartiges Aussehen nicht verliert. Das Phosphat entspricht der Formel: P^2O^5, SiO^2. *(Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome 8. pag. 48. Ac. des sc., 96, 1052, 1883).* *C. Kr.*

Physiologische Wirkungen des Kaffees. — Fort stellte an seiner eigenen Person 3 Reihen aufeinander folgender Versuche an, um die physiologische Einwirkung des Kaffees kennen zu lernen, von der die einen annehmen, sie verlangsame die Assimilation und Ausscheidung, während die anderen annehmen, sie vermehre dieselben. Verf. operirte 1. mit vollständiger Enthaltung, 2. ausserordentlich grossem und 3. mit gemässigtem Genusse von Kaffee. Es zeigte sich hierbei der Kaffee deutlich als Reizmittel des Centralnervensystems von Gehirn und Rückenmark. In sehr starker Dosis genommen, erzeugte er Schlaflosigkeit durch Erregung des Gehirns. Indem er das Rückenmark erregte, bewirkte er Muskelkrämpfe, Magenschmerzen, Störungen in den Därmen und der Herzthätigkeit.

Der Kaffee erregt folglich das Reflexvermögen oder jenen Theil des Nervensystems, der ohne Thätigkeit des Willens in Bewegung gesetzt wird. In mässiger Menge (2 Tassen pr. Tag) genossen, bewirkt der Kaffee eine, so zu sagen, ruhigere Anregung des Nervensystems. Er erregt leicht reizend das Gehirn, das weniger zu Schlaf geneigt wird und mit etwas mehr Lebhaftigkeit arbeitet. Es lässt sich also nicht behaupten, dass der Kaffee die Consumtion einer mehr oder minder grossen Menge stickstoffhaltiger Nahrung veranlasst. Erklärt man die Einwirkung des Kaffees durch die Anregung, die er auf das Nervensystem hervorbringt, so bleibt kein Punkt in dem Mechanismus des Impulses dunkel, der von Kaffee den verschiedenen organischen Funktionen gegeben wird. In der Therapie ist der Kaffee unter die Reflex erregenden Mittel einzureihen und nicht unter diejenigen, welche die Ernährung modificiren. *(Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome 8. pag. 35. Ac. des sc., 96, 793, 1883.)* *C. Kr.*

C. Bücherschau.

Water Supply, considered mainly from a chemical and sanitary standpoint bei Ripley Nichols. New-York 1883.

Die Wasserversorgung is keine ausschliessliche Sorge der alten Welt allein, nein auch drüben in den verhältnissmässig jungen Gemeinwesen Amerikas sieht man sich genöthigt, mit allen Mitteln der Technik und Wissenschaft der Bevölkerung das unentbehrliche Wasser in genügender Menge und Reinheit mühevoll zu sichern. Theils sind es stundenlange Leitungen, mit deren Hilfe man den Quellenreichthum entfernten Berg- und Hügelketten den Grossstädten des Flachlandes zuführt, bald immense Pumpwerke und artesische Brunnen von enormer Tiefe, welche das Nass des Untergrundes zu Tage fördern, bald in grossem Maassstab angelegte und sinnreich ausgedachte Filtrirwerke, welche das Wasser der Flüsse von mechanischen Verunreinigungen und anderen theils unappetitlichen, theils gesundheitsschädlichen Beimengungen zu befreien bestimmt sind und den Erfindungsgeist des Ingenieurs, wie die Controle des Chemikers und Arztes gleichmässig in Anspruch nehmen. Ihnen Allen soll das vorliegende Buch Rath und Hülfe bringen, indem es aus den verschiedenen Gebieten des Wissens und Könnens dasjenige auswählt und zusammenfasst, was bei der Wasserversorgung in Betracht kommt, in erster und hauptsächlichster Linie allerdings die chemischen Verhältnisse berücksichtigend.

Nach einer einleitenden Betrachtung des Wesens von Absorption, Lösung und Suspension wendet sich das Werk zur Besprechung des Trinkwassers und dessen Beziehungen zur Gesundheit der Menschen und man muss gestehen, dass gerade in letzterer Hinsicht aus dem massenhaft vorhandenen Material einleuchtende Schlüsse gezogen und gute Durchblicke geschaffen worden sind, so dass nicht wie so häufig bei dergleichen Materien der Leser von Seite zu Seite in tiefere Zweifel und widersprechende Meinungen hinein-

geführt wird, sondern im Gegentheil ein klares Urtheil gewinnt und scharf unterscheiden lehrt zwischen dem, was feststehende Thatsache, und dem, was vorläufig noch Lehrmeinung ist.

Die Wasseranalyse ist ausführlich, jedoch nicht in der Art der Anweisung zur Ausführung einer solchen besprochen, sondern mehr kritisch behandelt, indem die einzelnen Methoden kurz beschrieben und die Schlüsse genau erörtert werden, welche man aus den Ergebnissen derartiger Untersuchungen ziehen und nicht ziehen darf, sowie auch durchweg der sogenannten Normalzahlen und ihrer Bedeutung gedacht ist.

Die Erwähnung der Benutzung des Regens zur Wasserversorgung giebt Gelegenheit der Prüfung des Cisternenwassers, des natürlichen und künstlichen Eises, sowie dessen Untersuchung zu gedenken, während bei Besprechung der Wasserversorgung durch Flussläufe die Verunreinigung der letzteren, ihre Verhütung und selbstthätig erfolgende Reinigung ausführlich zur Sprache kommen.

Auch hier wird auf die Untersuchung speciell eingegangen, der Temperaturverhältnisse, des Einflusses von vegetabilischem und animalischem Leben, des Werthes von Geruch und Geschmack, sowie endlich auch der qualitativen und quantitativen Schwankungen derartiger Wasserzuflüsse eingehend Erwähnung gethan. Weiterhin beschäftigt sich der Verfasser mit dem zur Wasserversorgung dienenden Horizontalwasser, den Arten seiner Verwerthung, dem Pumpen, der natürlichen Filtration und den hier in Betracht kommenden Verunreinigungen, während die Erörterung der Wasserversorgung mittelst Tiefwasser zur Beleuchtung der eigentlichen Tiefquellen und Anlage der artesischen Brunnen Veranlassung bietet.

Von besonderer praktischer Bedeutung erscheint der Abschnitt über künstliche Verbesserung natürlichen Wassers nach den verschiedensten Systemen und Methoden, während in einem Schlusscapitel sich noch zahlreiche allgemeine Betrachtungen vereinigt finden und wesentlich dazu beitragen, den Werth des äusserlich auch vornehm ausgestatteten Buches für alle Diejenigen noch zu erhöhen, welchen überhaupt dieser Gegenstand beruflich nahe liegt. *Vulpius.*

Bereitung und Prüfung der in der Pharmacopoea Germanica ed. alt. nicht enthaltenen Arzneimittel. Zugleich ein Supplement zu allen Ausgaben und Commentaren der deutschen Reichs-Pharmakopöe. Zum praktischen Gebrauche, bearbeitet von O. Schlickum, Apotheker. Mit zahlreichen Holzschnitten. Erste Lieferung. Leipzig, E. Günther's Verlag 1883.

Es war vorauszusehen, dass die in ihrer zweiten Auflage so arg beschnittene deutsche Pharmakopöe Supplemente zur Folge haben würde; die Herausgabe eines solchen hilft, man kann es in diesem Falle wohl sagen, einem „dringenden Bedürfnisse“ ab. Das Schlickum'sche Supplement bringt nicht nur diejenigen Mittel, die aus der ersten Ausgabe der Pharmakopöe nicht mit in die zweite herüber genommen wurden, sondern auch noch eine Menge anderer mehr oder weniger gebräuchliche Mittel.

Das erste Heft reicht bis Extractum Hellebori, in 4, höchstens 5 Heften soll das Werk vollendet sein. Es schliesst sich in seiner Ausstattung, wie auch in der Behandlung der einzelnen Artikel ganz dem vom Verf. herausgegebenen Commentar an, der an dieser Stelle schon besprochen und gebührend empfohlen worden ist. Die rein galenischen Mittel werden im Supplement etwas stiefmütterlich behandelt, man findet selten einen Hinweis, wie Pflaster, Cerate u. s. w., auf deren hübsches Aussehen das Publikum einen grossen Werth legt, am zweckmässigsten zu bereiten sind.

Als Beispiel mag Cetaceum saccharatum genannt sein; „es sei ein sehr feines, weisses Pulver“, wie ein solches aus 1 Theil Walrath und 3 Theilen Zuckerpulver erhalten wird, wissen Viele nicht, und oft genug findet man an Stelle eines zarten weissen Pulvers eine körnige unansehnliche Mischung.

Dresden. *G. Hofmann.*

Chemisch-technisches Repertorium. Uebersichtlich geordnete Mittheilungen der neuesten Erfindungen, Fortschritte und Verbesserungen auf dem Gebiete der technischen und industriellen Chemie mit Hinweis auf Maschinen, Apparate und Literatur. Herausgegeben von Dr. Emil Jacobsen. 1882. Zweites Halbjahr. Erste Hälfte. Mit in den Text gedruckten Holzschnitten. Berlin 1883. R. Gärtner's Verlagsbuchhandlung (Hermann Heyfelder.) Vierteljährlich erscheint ein Heft.

Das Jacobsen'sche Repertorium ist so bekannt und wegen seines reichen und übersichtlich angeordneten Inhalts so beliebt, dass es genügt, das Erscheinen eines neuen Heftes einfach anzuzeigen.

Dresden. *G. Hofmann.*

Taschenbuch für Chemiker und Hüttenleute. Herausgegeben von dem Verein „Hütte.“ Mit 220 in den Text eingedruckten Holzschnitten. Berlin, Verlag von Ernst & Korn, 1883. 950 Seiten Octav.

Das vorliegende Werk hat den Zweck, denjenigen sowohl, welche noch dem Studium der Chemie und des Hüttenfachs obliegen, wie insbesondere auch dem Praktiker die wichtigsten Methoden, Regeln und Resultate aus dem umfangreichen Gebiete ihrer Wissenschaft in gedrängter und übersichtlicher Form darzubieten. Es hält sich deshalb möglichst fern von theoretischen Erörterungen, verwendet aber alle Sorgfalt auf die Zusammenstellung der mannigfaltigsten Tabellen aus dem Gebiete der Physik, der Chemie und der Mineralogie. Das Werk zerfällt in 7 Abschnitte: Mathematik, Mechanik, Physik, Chemie, chemische Technologie, Hüttenkunde, Tabellen und gesetzliche Bestimmungen; jeder Abschnitt hat wieder entsprechende Unterabtheilungen, so z. B. die chemische Technologie a) Producte der chemischen Industrie, b) Technik des Glases und der Thonwaaren, c) Technik der Pflanzenstoffe, u. s. w. Die eigentliche Hüttenkunde nimmt 200 Seiten ein.

Es ist in dem Werke, wie schon gesagt, ausserordentlich viel zusammengetragen und alles sehr übersichtlich angeordnet; mit seinen Tabellen ersetzt es die sogenannten Chemiker-Kalender, und die Aufnahme der den Fachmann hauptsächlich interessirenden „gesetzlichen Bestimmungen“ (Patentwesen, Haftpflichtgesetz, Dampfkesselgesetze u. s. w.) ist eine Zugabe, die die Brauchbarkeit des Buches wesentlich erhöht. Bei der enormen Bedeutung der betreffenden Producte hätten wir das Kapital von der „Herstellung wichtiger technischer Producte aus der organischen Chemie“ etwas ausführlicher behandelt zu sehen gewünscht, als es bei 17 Seiten Text möglich ist.

Die Ausstattung des Buches ist sehr lobenswerth; auffallenderweise sind zum Druck der vielen Tabellen zweierlei Zahlenzeichen verwendet: Die gewöhnlichen gut leserlichen und die gräulichen, aber „stylvollen“ Dinger, die immer den Eindruck machen, als seien Krähen übers Papier gelaufen.

Dresden. *G. Hofmann.*

Die Conservirung der Nahrungs- und Genussmittel. Von Dr. Ch. Heinzerling. Mit vielen Holzschnitten. Erstes Heft. Halle a/S. Verlag von Wilh. Knapp, 1883.

Conserviren und Desinficiren — das sind für die gegenwärtige Zeit zwei unerschöpfliche Themata. Das vorliegende Werk hat sich den ersteren Gegenstand erkoren und es behandelt denselben in einer ebenso gründlichen, wie allgemein verständlichen Weise und unter sehr geschickter und ausgiebiger Benutzung der einschlägigen Literatur.

Das erste Heft bringt zunächst eine Beschreibung der Pilze, „weil ohne die nähere Kenntniss des Vorkommens und der physiologischen Eigenschaften derselben ein Verständniss der Conservirungsmethoden nicht möglich ist," und erläutert, daran anschliessend, den Process der Gährung und Fäulniss. Dann folgt eine theoretische Beschreibung der Conservirungsmethoden, als da sind Conservirung durch Entziehung von Wärme, C. durch Erhitzen, C. durch Luftabschluss, C. durch Wasserentziehung und endlich Conservirung durch Antiseptica, wobei die anorganischen, wie organischen chemischen Antiseptica eine Besprechung erfahren.

Die nächstfolgenden 3 Hefte werden sich ausführlich mit den Methoden der Fleischconservirung und mit der Conservirung unserer gebräuchlichsten vegetabilischen und animalischen Nahrungsmittel, wie auch der Genussmittel beschäftigen.

Dresden. *G. Hofmann.*

Die Entwickelung der öffentlichen Gesundheitspflege im Serbischen Königreiche vom XII. Jahrhundert an bis 1883. Von Dr. Vladan Gjorgjewitj, Kgl. Sectionschef etc. etc. Berlin, Verlagsbuchhandlung von Max Pasch. 1883. 122 Seiten gross Octav.

Es ist noch nicht allzulange her, dass für den deutschen Zeitungsleser Serbien und „hinten in der Türkei" ziemlich gleichbedeutend war und die spärlich vor dorther kommenden Nachrichten herzlich wenig Beachtung fanden. Die Politik hat darin eine grosse Wandlung geschaffen, jetzt sind uns Serbien, Bosnien, Rumänien, Bulgarien u. s. w. ebenso geläufig wie Schweden und Norwegen und die vorliegende Abhandlung ist vortrefflich geeignet, speciell für Serbien unser ganzes Interesse in Anspruch zu nehmen.

Verf. derselben hatte im Juni d. J. im Vortrags-Pavillon der Hygiene-Ausstellung einen Vortrag über die öffentliche Gesundheitspflege in Serbien gehalten und übergiebt nun seine Arbeit in dem, dem Hofrath Dr. Billroth gewidmeten Buche der weiteren Oeffentlichkeit. Ausgehend von der Heilkunst, wie sie im alten serbischen König- und Kaiserreiche (1165 bis 1389) von den Volksärzten geübt wurde, schildert der Verfasser die Entwickelung des Sanitätswesens in Serbien bis in die neueste Zeit hinein und zeigt, dass das heutige Serbien in seinen Culturbestrebungen auch der öffentlichen Gesundheitspflege volle Aufmerksamkeit widmet. — Es wird kein Leser das Buch ohne Befriedigung aus der Hand legen.

Dresden. *G. Hofmann.*

Halle a. S., Buchdruckerei des Waisenhauses.

C. Bücherschau.

Anzeige.

Von dieser Zeitschrift erscheint monatlich ein Heft von 5 Bogen. Zwölf Hefte bilden einen Band. Ladenpreis für den Jahrgang 18 Reichsmark.

Empfangsanzeige.

Annal. der Chemie u. Physik 219, 2. 3. 220, 1. 2.
Zeitschrift für analytische Chemie 3.
Repertor. - - - 15, 16, 17.
Chemikerzeitung 61—72.
Pharmaceut. Centralanzeiger 32—36.
- Centralhalle 31—36.
Industrieblätter von Jacobsen 32—36.
Deutsche Apothekerzeitung 31—35.
Centralblatt f. Agriculturchemie 7, 8.
Zeitschrift für physiolog. Chemie 6.
Pharmaceut. Zeitschrift für Russland 30—34.
Zeitschrift des Allg. Oestr. Apothekerver. 23—25.
Annal. des Chimie et Physic. 6, 7.
Journal de Pharmacie et de Chimie 9.
Bulletin de la société chimique 3—5.
Repert. de Pharmacie par Lebaigue 8.
L'Union pharmaceutique 8.
Journ. de Pharmacie d'Anvers 8.
Nieuw Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland 8, 9.
The pharmaceut. Journ. and Transact. 684—88.
The Chimist and Druggist 8.
American Journal of Pharmacie 8.
New Remedies of Materia medica 8.
Deutsch-amerikan. Zeitung 10, 11.
Pharmaceut. Rundschau v. Hoffmann 8, 9.
L'Orosi 8.
Annali di Chimica applicata 1.
Czasopismo 15, 16.
Chemisch-technischer Centralanzeiger 17—19.
New Idea 6.
The therapeutic. Gazette 8.
The Druggist Circular 8.
Weekblaad voor de Pharmacie 21.
Fittica, F., Jahresbericht der Chemie 1881. 4.
Michaëlis, A., anorgan. Chemie 3, 1.
Erlenmeyer, E., Organ. Chemie 4.
Hager, H., Commentar der Pharmacop. Germ. 7.
Hirsch, H., Supplement. d. Pharm. Germ. 1.
Hoffmann, C., Botanischer Bilder-Atlas 2, 3.
Zimmermann, O., Illustrirte Botanik 5, 6.
Encyclopädie der Naturwissensch. I. 34. II. 15, 16.
Medicin. Rundschau v. Loebisch 8.
Zeitschr. des landw. Ver. d. Prov. Sachsen 8, 9.

Jena, den 22. September 1883. *E. R.*

Halle a. S., Buchdruckerei des Waisenhauses.

ARCHIV
DER
PHARMACIE.

Zeitschrift
des
Deutschen Apotheker-Vereins.
10. Jahrgang.

Bd. 221, Hft. 10.
(Dritte Reihe. Bd. 21. Hft. 10.)

Herausgegeben vom Vereins-Vorstande unter Redaction
von
E. Reichardt.

October.
Mit Beiblatt No. 9 u. 10,
enthaltend die Bekanntmachungen des Vorstandes und amtliche Verordnungen.

Im Selbstverlage des Vereins.
In Commission der Buchhandlung des Waisenhauses in Halle a/S.
1883.

Nachricht.

Es wird gebeten, alle Beiträge für das Archiv an den Redacteur desselben, Hrn. Professor Dr. E. Reichardt in Jena, alle die Verwaltung des Archivs und die Mitgliederliste betreffenden Nachrichten an die „Archiv-Verwaltung" z. Z. Hrn. Med. Ass. Pusch in Dessau einzusenden.

Inhalt.

A. Originalmittheilungen.

B. Monatsbericht.

ARCHIV DER PHARMACIE.

21. Band, 10. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Beiträge zur Kenntniss pharmaceutisch wichtiger Gewächse.

Von Arthur Meyer,
Assistent am pharmaceut. Institut der Universität Strassburg.

VI. Ueber Psychotria Ipecacuanha.

Biologisches und Morphologisches.

Unsere Pflanze hat den in der Ueberschrift genannten Namen von Müller Argoviensis (18) erhalten. Piso, dem wir die erste Beschreibung (1) der Pflanze verdanken, nannte sie 1648, mit ihrem einheimischen Namen Ipecacuanha. Brotero, der seine Wissenschaft über die Pflanze hauptsächlich aus der Beschreibung von Gomez (2) schöpfte, gab ihr 1802 den Namen Callicocca Ipecacuanha (3). Willdenow (4) beschrieb sie 1804 zuerst unter dem Namen Cephaëlis Ipecacuanha, da die Gattung Callicocca von Swartz Cephaëlis genannt worden war, während man die Pflanze eigentlich damals Uragoga Ipecacuanha hätte nennen müssen, weil man sie in das Genus Uragoga, welches Linné 1737 aufstellte, hätte einfügen können. Die Prioritätsstreitigkeiten bezüglich Uragoga und Ipecacuanha fallen dadurch, dass Müller das Genus Cephaëlis zu Psychotria gezogen hat.

Psychotria Ipecacuanha findet sich hauptsächlich im südlicheren Theile von Brasilien (zwischen 8 — 22° südlicher Breite); doch scheint die Pflanze, wie aus den Angaben White's hervorgeht, weiter nach Norden vorzudringen, als man gewöhnlich annimmt.

Bezüglich des über die geographische Verbreitung der Pflanze Bekannten mag die folgende Zusammenstellung verbürgter Standorte Aufschluss geben.

Autor	Provinz	Nähere Ortsangabe	Literatur-nachweis
White	Neu Granada	Cauca-Thal	22, p. 374
Riedel	Parahiba	Uferwälder des Parahiba-Flusses	18
Blanchet	Bahia		18
Tschudi	Porto Seguro	Wälder am Rio Todos Santos	21
Martius	Minas Giraës	am Flusse Xipota	18
Glazion	Rio de Janeiro	Rio de Janeiro	18
Peckolt	Rio de Janeiro	Canto Gallo	18
Weddell	Matto Grosso	Nähe von Villa bella	9

Wie schon aus den soeben mitgetheilten Angaben über die Standorte hervorgeht, scheint die Pflanze feuchte, schattige Wälder zu lieben. Genaueres über die Art der Localitäten, welche die Pflanze bevorzugt, ist nur durch Weddel bekannt. Dieser Forscher begab sich selbst (9, pag. 197) in einen der Wälder am Rio-Cabaçal und fand die Pflanze dort in der Nähe von Quellen auf feuchtem Boden, in Gesellschaft der Mauritia, der Baumfarne und der Iriartea exorrhiza, also in sumpfigen, lichten Wäldern, im directen Schatten grosser Bäume. Die Ipecacuanha wächst dort gesellschaftlich und in Menge als unscheinbarer, fusshoher, immergrüner, schwach belaubter Strauch, der seine weissen Blüthen zur Regenzeit (Februar und März (9)) entfaltet[1] und seine dunkelvioletten Früchte, die allerdings selten zur Entwickelung gelangen, im Mai (8, pag. 6) zur Reife bringt.

Wie die spontan erwachsene Pflanze aussieht, ist mir nur aus Abbildungen bekannt, da es Herrn Professor Flückiger und mir nicht gelang, Exemplare der wild wachsenden Pflanze in frischem Zustande zu erhalten. Das Material, welches mir zur Verfügung stand, verdanke ich hauptsächlich (durch Vermittelung des Herrn Professor Flückiger) der Güte des Herrn King, Director des botanischen Gartens in Calcutta.

Nach den vorhandenen Abbildungen zu urtheilen, unterscheiden sich die cultivirten Pflanzen von den wildwachsenden nur wenig, hauptsächlich nur durch ihre etwas geringere Behaarung. Die Pflan-

1) Martius (8, pag. 6) sagt im Januar und Februar. In Kew blühte die Pflanze im April (17, 145), und das von Berg abgebildete Exemplar (10) stand in Berlin von Mai bis Juni in Blüthe.

zen, welche durch Dr. King gesandt waren und diejenigen, welche in dem botanischen Garten zu Strassburg cultivirt werden, sind wahrscheinlich alle aus Wurzelstecklingen gezogen, wodurch vielleicht einige weitere unbedeutende und leicht zu erklärende Unterschiede zwischen den wildwachsenden und den mir vorliegenden cultivirten Pflanzen bedingt sind.

Es mag hier eine kurze Beschreibung des morphologischen Aufbaues der Pflanze folgen, wie derselbe mir nach dem vorhandenen Materiale erschien; die aus der Literatur zu schöpfenden Daten über Morphologie und Biologie des Gewächses mögen jedoch gleich an passenden Stellen eingefügt werden.

Die cultivirte Pflanze besitzt einen etwa 4—6 mm. dicken oberirdischen Stamm, der hie und da unten dünner ist als oben und etwa eine Höhe von 20—40 Ctm. erreicht. Höher scheint die Pflanze in der Cultur kaum zu werden. Ein Exemplar des Edinburger Gartens, welches 30 Jahre alt war, hatte kaum die Höhe von einem Fuss erreicht (12, pag. 1). Der untere Theil des Stammes ist mehr oder weniger stielrund, von einem graubraunen Korke bedeckt, der obere grün und mehr oder weniger stark behaart. An der ganzen Länge des Stammes bemerkt man die mehr oder weniger hervortretenden Polster der abgefallenen Blätter mit den Narben der letzteren an ihrer Oberseite.

Die Internodien des Stammes sind bei den verschiedenen Individuen sehr verschieden lang, und ihre Länge ist auch in verschiedener Höhe des Stammes ungleich. An der Spitze des Stammes und an kurzen Seitenzweigen übersteigt die Länge der Internodien kaum 5 mm.; an der Basis können die Internodien bis 6 Ctm. lang sein. An einem Exemplare aus Calcutta fand ich die Internodien an der Basis des Stammes bis 5 Ctm. lang und die 25 Ctm. lange Axe dabei ziemlich dünn und gebogen. Nur 5 Ctm. unter der Spitze waren die Internodien kürzer, und dort hatte der Stamm eine Adventivwurzel getrieben, welche ihn wahrscheinlich an dem Boden befestigt hatte. Solche gleichsam kriechende Exemplare scheinen in der Cultur selten zu entstehen, dagegen bei den wildwachsenden Pflanzen eine häufige Erscheinung zu sein. Martius bildet seine Pflanze mit langen Internodien und gekrümmten dünnen Stengeln ab, und Balfour sagt, dass die aus Jamaika erhaltene Pflanze im Gegensatze zu den von ihm cultivirten Pflanzen gekrümmte Rhizome (?) gehabt habe. Auch Weddell giebt an, dass der Strauch

theilweise „gekrümmt und mehr oder weniger wurzelnd" wächst. Ein eigentliches Rhizom scheint aber auch die wildwachsende Pflanze nicht zu entwickeln, und die darauf bezüglichen Angaben (12, pag. 4) beruhen wohl theils auf falscher Beobachtung, theils auf Verwechselung mit den Sprosse treibenden Wurzeln der Pflanze.

Die Spitze des Stammes trägt 3—4 zweigliedrige, decussirte Wirtel von kurzgestielten Blättern (Fig. 3). Jedes Blatt sitzt auf

Fig. 3.

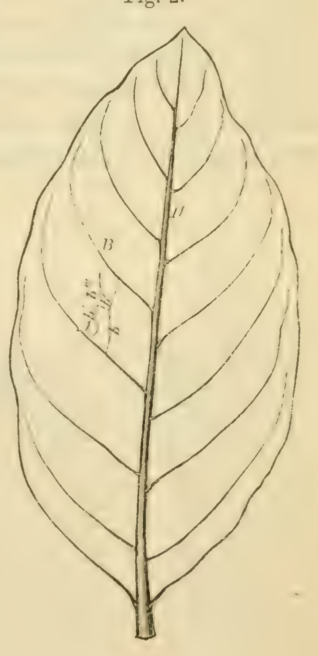


einem kleinen Polster — Fig. 1, *T* — mit seinem etwa 6—10 mm. langen Blattstiele — *B* — auf. Die Spreite des Blattes — Fig. 2 — ist oval, oben und unten zugespitzt, ganzrandig und bei meinen Exemplaren mit zahlreichen, aber kaum sichtbaren Haaren besetzt. In der Abbildung, die in der Flora Brasiliensis (18) gegeben wird, erscheinen die Blätter mit grösseren Haaren ausgestattet. Berg's Pflanze stimmt mit der von mir untersuchten überein.

Fig. 1.



Fig. 2.



Zwischen den Blattstielen der beiden Laubblätter eines Wirtels finden sich zwei Paar Nebenblätter — Fig. 1, *N* — eingefügt, sogenannte Stipulae interpetiolares, die oben in 4—5 lineale Zipfel gespalten sind. Von ihrem Berührungspunkte aus läuft eine dünne Leiste — Fig. 1, *L* — den Stamm hinab bis auf die Insertionspunkte der nächst unteren Laubblätter.

In den Achseln der Laubblätter — Fig. 1, *Z* — finden sich Büschel von Haaren und Zotten (Abbildung bei Balfour (13) Tb. XXXII, Fig. 9), welche sehr bald, ebenso wie die Nebenblätter braun werden und eintrocknen. Diese Organe hüllen kaum sichtbare Knöspchen ein, die erst bei blühreifen Pflanzen eine etwas deutlichere Ausbildung erlangen und dort theilweise zu Blüthenzweigen, theilweise zu Laubzweigen auswachsen.

Das geringe Material, welches ich besass, gestattete mir keinen Einblick in die Regeln der Verzweigung unserer Pflanze, nur schien es mir, als finde meist nur in der Gegend des Stammes eine Bildung vegetativer Seitenzweige statt, in welcher Blüthenzweige zur Entwickelung gelangen; vorzüglich scheint dann eine Bildung von Seitenzweigen einzutreten, wenn ein terminaler

Blüthenstand auftritt. Die Zweige aller von mir untersuchten Pflanzen standen einzeln an jedem Internodium, nie fanden sich zwei der übrigens stets in sehr geringer Zahl vorhandenen Seitenzweige opponirt, so dass auch bei der Ipecacuanha, wie bei vielen anderen Rubiaceen, sich stets nur die Knospe des einen Blattes eines Wirtels ausbildet.

Die Blüthenstände sind theilweise achselständig, theilweise entstehen sie, wie ich an einem Exemplar gesehen zu haben glaube, terminal. Es scheint die Entwickelung der Blüthenstände so stattzufinden, dass, nachdem eine Zeit lang nur Blätter von der Pflanze erzeugt wurden, seitliche Blüthenstände in den Achseln der Blätter ausgebildet werden, während die Spitze der Achse noch fortfährt Blätter zu erzeugen, bis erst nach einiger Zeit ein terminaler Blüthenstand dem Wachsthume des Achsenstückes ein Ende macht. Alle Blüthenstände

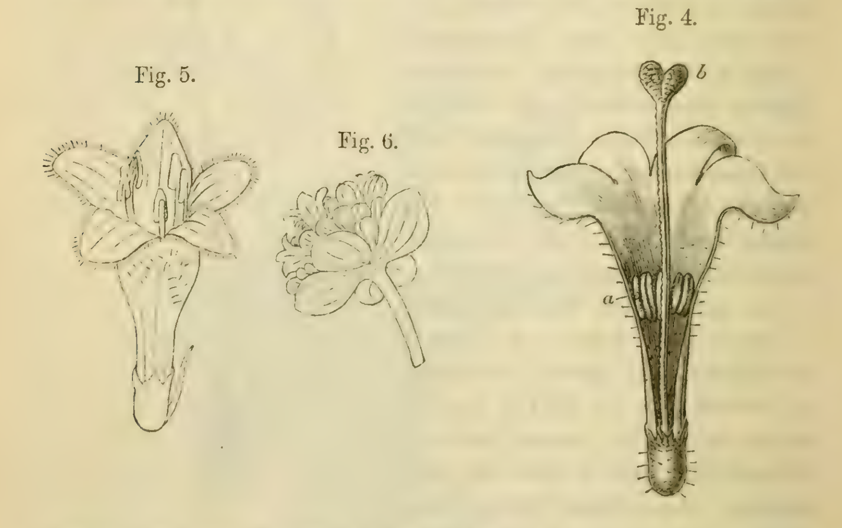


Fig. 4. Fig. 5. Fig. 6.

werden von einem etwa 2 Ctm. langen Achsenstücke getragen — Fig. 6 — und von 2 zweigliedrigen Wirteln von Hüllblättern umgeben, die man ihrem Baue nach als reducirte Laubblätter bezeichnen darf. Der Blüthenstand wird aus 8 bis 60 zu einem Köpfchen zusammengedrängten Blüthen gebildet; seine Hauptverzweigungen scheinen mir noch regelmässig decussirt zu stehen. Genauere Untersuchungen über den Aufbau des Blüthenstandes konnte ich nicht anstellen.

Die Blüthen sitzen in den Achseln kleiner linealer Deckblätter. Der zweifächerige Fruchtknoten ist unterständig, der im aufsitzende

Kelch kurz 5zähnig — Fig. 5 —. Die Blumenkrone ist trichterförmig, oben etwas bauchig erweitert, weiss, am oberen Theile aussen behaart, innen nur im engeren Theile der Röhre mit Haaren versehen. Die Blüthen sind dimorph heterostyl. Balfour hat beide Blüthenformen, sowohl die langgriffelige als die kurzgriffelige an lebenden Pflanzen beobachtet (13, pag. 784) und auch beide Arten von Blüthen abgebildet. Fig. 4 stellt eine langgriffelige Blüthe nach Balfour's Abbildung dar. Berg bildet kurzgriffelige Blüthen ab (10, Taf. 15c), deren Filamente die Länge des Griffels besitzen — Fig. 5 —; in der Flora Brasiliensis (18, Taf. 52) sind Blüthen mit fast sitzenden Antheren und sehr langen Griffeln abgebildet.

Die Pflanze ist also hauptsächlich auf die Befruchtung durch Insecten angewiesen, und es ist deshalb erklärlich, dass dieselbe in den Gewächshäusern nur dann Früchte ansetzt (13, pag. 784), wenn man die Uebertragung des Pollens auf die Narbe auf künstlichem Wege bewerkstelligt. Wenn es sich so verhält, wie Weddell sagt, dass die Pflanze meist zur Regenzeit blüht, wird auch die wild wachsende selten Früchte ansetzen, und es wird deshalb von grosser biologischer Bedeutung für sie sein, dass ihrer Wurzel die Fähigkeit der Adventivsprossbildung in so hervorragendem Grade zukommt. Schon Weddell erzählte 1849 (8, pag. 199), dass jedes Stück der Wurzel, welches nach dem Ausreissen der Pflanze im Boden bleibt, die Erneuerung der Pflanze besorgt, indem es Laubsprosse treibt. Mac Nab (12) entdeckte 1870 diese Eigenschaft der Wurzeln von Psychotria Ipecacuanha aufs neue und benutzte sie im ausgedehnten Maasse zur Vervielfältigung der cultivirten Pflanze. Das Exemplar unseres Gewächshauses, welches ich näher untersuchte, hatte an verschiedenen Stellen der Wurzeln Adventivsprosse getrieben, vorzüglich an solchen, an denen eine kleine Verletzung der Wurzel stattgefunden hatte.

Umgekehrt bilden sich leicht Adventivwurzeln an dem Stamme der Pflanze, wenn derselbe dem Boden aufliegt. Aus den Knoten des Stammes entspringende Wurzeln befestigen deshalb diesen sehr bald an dem Boden, wenn er sich umlegt, wie es bei wildwachsenden Pflanzen häufig vorkommt. Sowohl derartige Wurzeln als solche, welche an der Basis der aufrechten Stämme hervorbrechen, haben die Eigenthümlichkeit, ihre Rinde relativ stark zu verdicken und zu stärkeführenden Reservestoffbehältern zu werden. Die Verdickung trifft oft die ganze Wurzel, meist bleibt aber die Spitze, hie und da

auch die Basis unverdickt. Einige Wurzeln verdicken sich überhaupt nicht und diese, wie die dünneren Wurzeläste und Wurzelspitzen mit ihren Verzweigungen, dienen zur Aufnahme der Bodenflüssigkeit in ähnlicher Weise wie die zarteren Nebenwurzeln der Aconitknollen. Die Verdickung der Wurzel erfolgt übrigens nicht an allen Stellen gleichmässig. Da wo eine der zahlreichen Nebenwurzeln der unverdickten Wurzel entsprang, tritt stärkeres Wachsthum der Rinde ein, und es entstehen so auffallend dicht gestellte, scharf hervortretende, die Wurzel mehr oder weniger weit umfassende Wulste, die den verdickten Wurzelstücken ein charakteristisches Aussehen verleihen. Allein durch die Contraction des Rindenparenchyms können diese Runzeln nicht entstanden sein, weil es sich hier nicht, wie bei manchen Monokotyledonenwurzeln, nur um eine Faltung der äusseren Rindenschicht handelt. Uebrigens ist eine derartige Ungleichheit der Intensität der Verdickung der Rinde bei langen Reservestoffbehältern eine ganz gewöhnliche Erscheinung, sowohl bei Wurzeln wie bei Rhizomen und fällt bei der Ipecacuanha nur deshalb auf, weil die Zonen stärkerer Verdickung so dicht bei einander liegen und die Wurzel meist nicht ganz umfassen.

Die Anatomie des Blattes, des Stammes und der Wurzel.

Die erwähnten, in den Achseln der Laubblätter stehenden Haare sind einfach und 1—6zellig, die Zotten sind cylindrisch, oben und unten verjüngt und bestehen aus einer Lage palissadenartig in der Richtung des Radius des Zottenquerschnittes gestreckter Epidermiszellen, welche einen dünnen Cylinder in der Richtung der Achse gestreckter Zellen einschliessen.

Unter diesen gestreckten Zellen befinden sich meist zahlreiche Oxalatzellen, wie sie sich auch in dem Parenchym des Blattstieles finden. Die Nebenblätter besitzen einen sehr einfachen Bau, indem sie aus einem gleichförmigen, parenchymatischen Gewebe bestehen, welches von so viel kleinen Gefässbündeln durchzogen wird, als Zähne an den Blättchen vorhanden sind.

Interessanter ist der Bau des Laubblattes. Die Blattspreite wird von einem auf der Rückseite des Blattes deutlich hervortretenden Hauptnerven durchzogen — Fig. 2, *H* —, welcher auf jeder Seite etwa 6—10 Secundärnerven unter einem Winkel von 60° dem Blattrande zusendet. Die Enden der Secundärnerven treten, noch ehe sie den Rand des Blattes erreicht haben, sich nach oben

zu umbiegend, auf einander zu. Zwischen diesem Hauptgerüste der Nerven, welches ich in Fig. 2 dargestellt habe, findet sich ein Netz

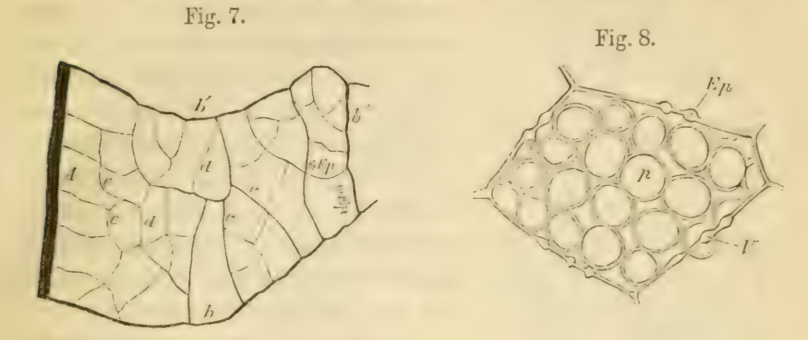


Fig. 7. Fig. 8.

feinerer Nerven ausgespannt, von dem Fig. 7 einen Begriff geben mag, welche die durch *b* bezeichnete Partie des Nervennetzes zwischen den Secundärnerven *A* und *B* der Fig. 2 wiedergiebt. Man kann in diesem Netze etwa zwischen dem Secundärnerven *A*, den tertiären Nerven *b*, *b'*, *b''*, den quartären Zweigen *c*, den quintären Zweigen *d* und den Endverzweigungen *e* der Blattnerven unterscheiden. Von diesen Nervenzweigen enden nur die Endverzweigungen blind und zwar nur in relativ seltenen Fällen.

Das ganze Blatt wird von einer Epidermis umhüllt, die von einer dünnen Cuticula bedeckt ist. Von der Fläche gesehen erscheinen die Epidermiszellen 5—6eckig — Fig. 8 —. Fig. 9, *e* stellt die Zellen dar, wie sie im Querschnitte des Blattes erscheinen. Man erkennt, dass die Aussenwand der Zelle wenig verdickt ist. Die in Fig. 8 mit V bezeichneten Verdickungen der Seitenwände erscheinen in der Flächenansicht der Wand als pfeilerartige Vorsprünge, welche zur Blattfläche senkrecht stehen — Fig. 10 —. Die Blattoberseite zeichnet sich auch durch die reichlich auftretenden ein bis

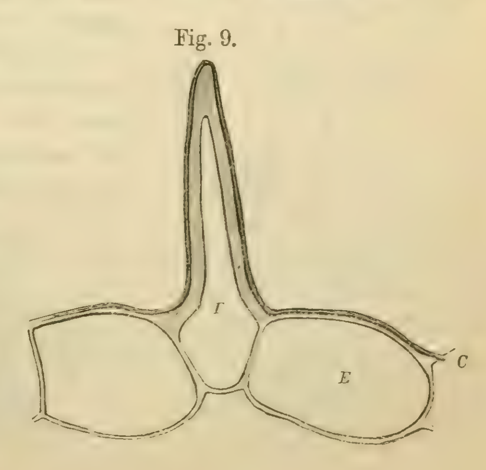
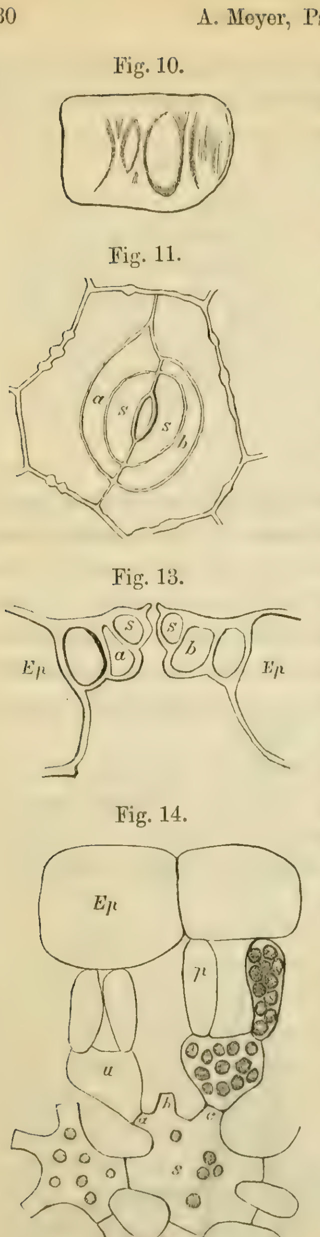


Fig. 9.



dreizelligen Trichome — Fig. 9, *T* — aus, welche stark verdickte Wände besitzen. Die Blattunterseite trägt ausser solchen Haaren reichliche, ziemlich gleichmässig vertheilte Spaltöffnungen — Fig. 11 —, welche zwei etwa in gleicher Ebene mit den Schliesszellen liegende Nebenzellen besitzen — Fig. 13 —. Auf einer Kreisfläche der Blattunterseite, die einen Durchmesser von 1,25 mm. besass, zählte ich 60—70 Spaltöffnungen.

Unter der Epidermis der Blattoberseite liegt zunächst eine Schicht von Palissadenzellen — Fig. 14, *p* — — Fig. 8, *p* —, und zwar werden etwa 15—25 Palissadenzellen von einer Epidermiszelle bedeckt. Die Palissadenzellen sitzen mit ihrem unteren Ende grösseren, wenig verzweigten, jedoch seitlich zusammenhängenden Zellen — *u*, Fig. 14 — und Fig. 12 — auf, die ihrerseits mit je einem Aste der weiter innen folgenden vielarmigen Sternparenchymzellen zusammenhängen — Fig. 14, *s* — Fig. 15 —.

Die Zahl der Sternparenchymzelllagen kann 2—5 betragen, meist sind deren drei vorhanden. Die Elemente der untersten Lage sind weniger stark verzweigt und liegen der Epidermis der

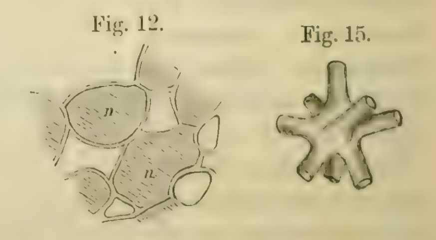


Fig. 16.

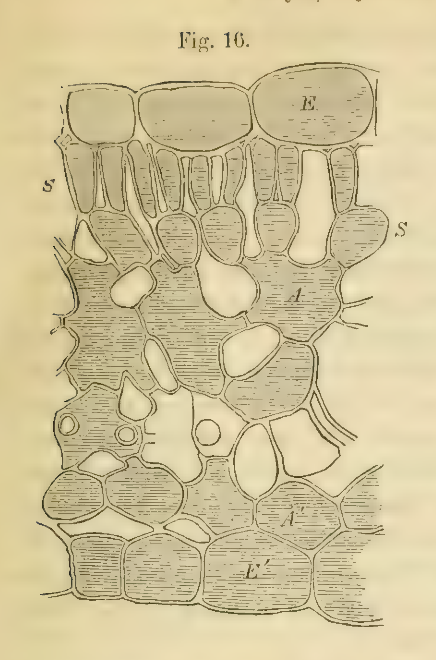
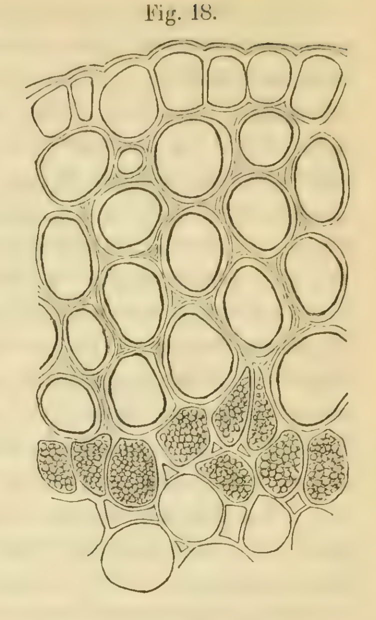
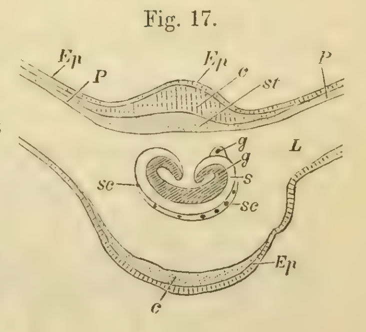


Fig. 18.



Blattunterseite direct an — Fig. 16, *E'* —. Das Blatt, von dem ich in Fig. 16 einen Querschnitt durch eine von Gefässbündeln freie Region dargestellt habe, gehört also zu dem bifacialen Typus de Bary's (23, pag. 426.)

Fig. 17.



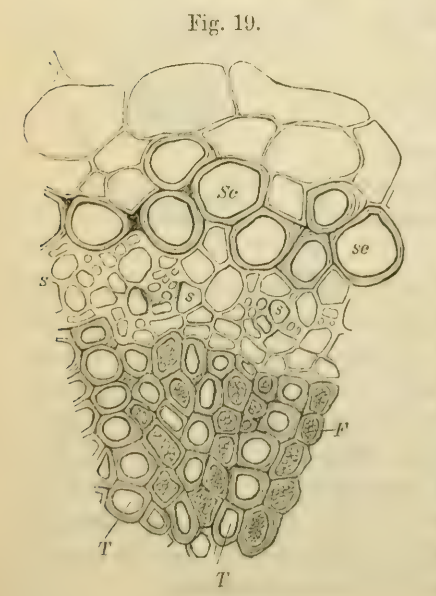
Eine Untersuchung der Blattnerven, welche die oben geschilderten Gewebe durchziehen, lieferte folgendes Resultat.

Der primäre Nerv ist von einer Epidermis überzogen, deren Elemente in der Richtung des Nerven gestreckt sind. Unter der Epidermis der Blattoberseite liegt eine an der dicksten Stelle 4—5 Zellen mächtige, etwa 60 Epidermiszellen breite Collenchymschicht, deren Zellen ebenfalls in der Richtung der Hauptnerven gestreckt sind. Eine ähnliche, aus etwas dünnwandigeren Elementen bestehende hypodermale Schicht findet sich auf der Blattunterseite. Die Fig. 17 stellt die Skizze eines Querschnittes durch eine etwa $^2/_5$ der Blattlänge von der Blattbasis entfernte Region des Hauptnerven dar; *Ep* ist die Epidermis, *c* die obere, *c'* die untere Collenchymschicht.

Die Mächtigkeit der Collenchymschichten ist allerdings in der gezeichneten Region schon etwas geringer als an der Basis, jedoch noch von ähnlicher Ausbildung der Elemente, welche in Fig. 18 für den oberen Collenchymstrang in der Querschnittansicht dargestellt sind. Auch im übrigen ist in dieser Region der Bau des Nerven noch dem der basalen Region desselben ähnlich und mag deshalb an der Hand der gegebenen Skizze weiter beschrieben werden. Unter der oberen Collenchymschicht zieht sich die chlorophyllhaltige, mit dem Palissadengewebe zusammenhängende Zellschicht — *St* — hin, welche in das lakunöse Gewebe — *L* — der Blattunterseite allmählich übergeht. In der Mitte des Nerven verläuft das eigenthümlich geformte Gefässbündel — *g*, *s*, *sc* —, welches aus einem scharf begrenzten Holztheile — *g* — und dem ziemlich mächtigen Basttheile — *s* — besteht. Letzterer ist häufig von einem Kranze dichter oder lockerer gestellter sklerotischer Zellen — *sc* — umgeben. Was den näheren Bau des Gefässbündels anbelangt, so ist zu bemerken, dass das Holz aus Tracheen und sklerotischen Fasern zusammengesetzt ist, von denen sich die letzteren durch ihren reichlichen Stärkegehalt auszeichnen.

Die Elemente des Holzes sind im allgemeinen in Radialreihen geordnet, wie man in Fig. 19 erkennen kann, in welcher mit *F* die sklerotischen Fasern, mit *T* die Tracheen bezeichnet sind.

Fig. 19.



Die Siebstränge — *s* — sind sehr leicht erkennbar, die Siebröhren sehr klein.

Mit *Sc* sind die sklerotischen Zellen der peripherischen Scheide bezeichnet, welche wenig verholzt, aber stark verdickt, grob getüpfelt und sehr lang gestreckt sind.

Nach der Spitze des Blattes zu nimmt mit der Stärke des Nerven die Mächtigkeit des Gefässbündels und der collenchymatischen Schichten ab,

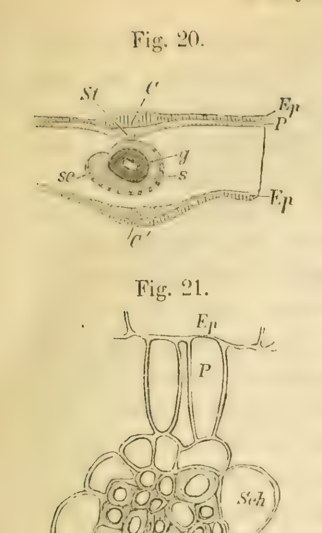


Fig. 20.

Fig. 21.

wie man an der Fig. 20 leicht übersehen kann, welche einen Querschnitt durch den oberen Theil ($^2/_9$) eines Hauptnerven wiedergiebt. Das Gefässbündel erscheint hier fast concentrisch, wenn auch der Siebtheil — *s* — oben noch geöffnet bleibt. An der Spitze des Blattes wird das Gefässbündel rein collateral.

Die Secundärnerven besitzen an der Basis ebenfalls oben und unten eine Collenchymschicht. Von diesen beiden Schichten verschwindet nach der Spitze des Nerven zu zuerst die Hypodermschicht der Oberseite des Nerven, die der Unterseite ist an der Spitze ebenfalls bis auf 3 Zellen (auf der Querschnittansicht) reducirt.

Das Gefässbündel gleicht an der Basis des Nerven etwa dem des Theiles des Hauptnerven, welchen ich in Fig. 20 abgebildet habe. Bis zur Spitze des Nerven lassen sich Siebröhren, Tracheen und Scheidenzellen (*sc*) verfolgen. Die tertiären Seitennerven, die man mit blossem Auge noch erkennen kann, und welche ich mit *b*, *b'*, *b''* in der Fig. 7 bezeichnet habe, besitzen keine mechanisch stützende und tragende Collenchymschicht mehr. Sie bestehen aus einem kleinen Gefässbündel, dessen Holztheil aus etwa 10 Tracheen und sklerotischen Fasern aufgebaut ist, während etwa 3—4 starke Siebstränge den Basttheil bilden der, selten von stark verdickten sklerotischen Stützzellen begleitet wird.

Das Bündel wird von einer dichten Scheide von parenchymatischen Zellen umhüllt, die einestheils mit den Palissadenzellen, anderntheils mit den Sternzellen in Verbindung stehen. Die Tracheen sind also hier nur durch eine Lage von Zellen, die den Zellen *u* der Fig. 14 ihrer Lage nach entsprechen, von den Palissadenzellen getrennt.

Die noch feineren Nervenzweige, die ich also in Fig. 7 mit *d* und *e* bezeichnet habe, unterscheiden sich von den letztbesprochenen tertiären Nerven nur durch die geringere Zahl der sie zusammensetzenden Elemente und das gänzliche Fehlen der verholzten Scheidenzellen. Ich habe in Fig. 21 den Querschnitt eines quar-

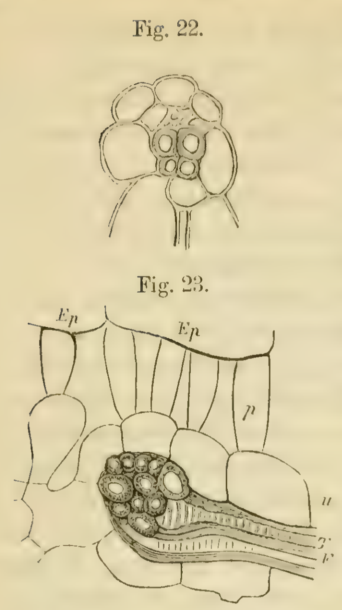


Fig. 22.

Fig. 23.

tären, in Fig. 22 den eines quintären Nerven abgebildet, und man sieht, dass selbst in dem letzteren noch ein deutliches Siebbündel und einige Tracheen vorhanden sind.

Nur in einzelnen Fällen geht die Reduction der feinsten Nerven und der selten vorkommenden Nervenendigungen noch weiter. Es schwindet dann zuerst der Siebstrang, so dass das Bündel im Längsschnitt wie Fig. 23 aussieht, dann findet man die sklerotischen Fasern — *F* — nicht mehr, so dass von dem ganzen Gefässbündel nur noch eine Netztrachee (Tracheide?) zurückbleibt, die direct den Zellen *u* anliegt.

Wie in diesen Fällen grösster Reduction der Blattnerven nur eine rudimentäre Trachee den Schluss der Nerven bildet, so scheint auch da, wo einmal bei dieser Pflanze ein feiner Nerv seine Siebröhren einbüsst, die Endigung der Siebröhrenstränge nur aus rudimentären Organen zu bestehen. Eine besondere, anatomisch auffallende Form der Siebröhrenendigung konnte ich nirgends finden. Es scheint mir auch von vornherin unwahrscheinlich, dass ein anderes Verhältniss vorliegen sollte, als aus meinen Beobachtungen hervorgeht, da bei den Blättern unserer Pflanze wirkliche Endigungen der Siebröhren selten sind, und der Mehrzahl der Siebröhren der assimilirten Stoffe doch durch die Seitenwände zugeführt werden müssen, wenn die Umschliessung kleiner Parcellen des assimilirenden Gewebes durch in sich geschlossene Nervenschlingen einen Sinn haben soll.

Der Vegetationspunkt des Stammes liegt ziemlich tief innerhalb der Blätter versteckt, sodass in den meisten Fällen das Achsenstück zwischen der Insertionslinie des obersten entwickelten Blattes und dem Ende des Stammes kaum 2—3 mm. beträgt.

Aus dem jüngsten, in einem concreten Falle 3,5 mm. langen Blatte trat ein Bündel in den Stamm ein, dessen Holztheil nur die Tracheen im ausgebildeten Zustande enthielt, während sklerotische Fasern noch nicht vorhanden waren. Das sehr kurze Internodium,

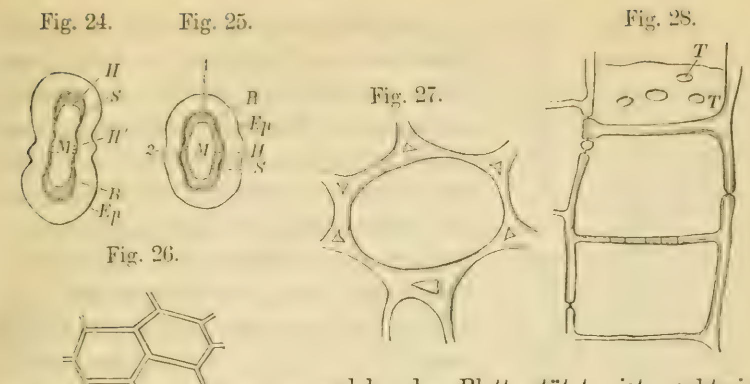


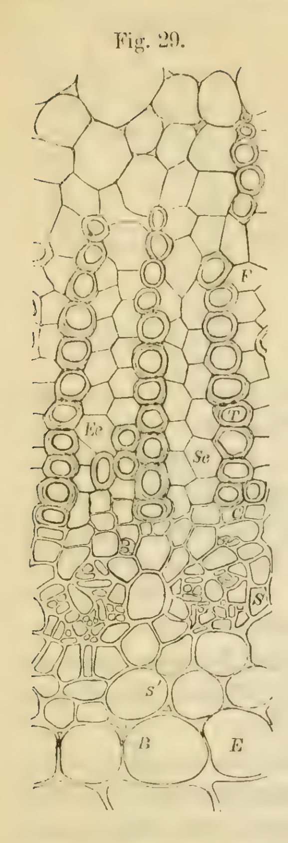
Fig. 24. Fig. 25. Fig. 26. Fig. 27. Fig. 28.

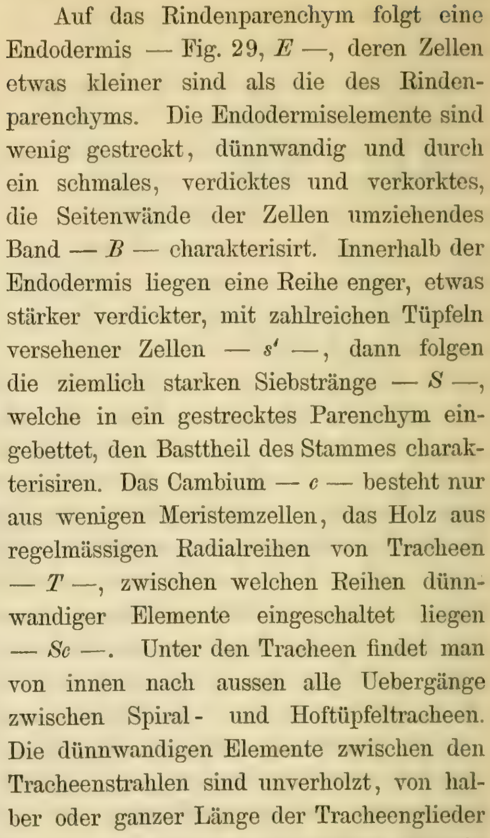
welche das Blatt stützt, ist rechtwinkelig zur Mediane der Blätter zusammengedrückt. Der Querschnitt des ersten Internodium zeigt einen geschlossenen Bastring — *S*, Fig. 24 —, der aus den zwei Bastpartien der Blätter entstanden ist, welche sich mit den Enden aneinanderlegen, indem sie sich gleichsam aufrollen. In der Mediane der Blätter liegen zwei halbmondförmige Xylembündel — *H* — welche von dem Phloëm durch einige meristematische Zelllagen getrennt sind. Zwischen den Holzbündeln liegen bei *H'* noch einige Tracheen, welche von den Nebenblättern herkommen.

Die Mediane des nächsten Blattwirtels steht normal auf der des jüngeren, und die Blattspur des letzteren schiebt sich im zweiten Internodium zwischen die Elemente der aus dem ersten Internodium herabsteigenden Xylemstränge ein. So entsteht im zweiten Internodium ein geschlossener Holzring — Fig. 25, *H* —, und zugleich wird der Basttheil rings nur annähernd gleich dick. Im 3. Internodium liegen die Verhältnisse fast wie im zweiten. Da im 3. Internodium die Korkbildung schon beginnt, so wird es zweckmässig sein, an ihm den primären Bau der Internodien etwas näher zu erläutern.

Die Epidermis des Stengels gleicht im allgemeinen der Blattepidermis. Von der Fläche gesehen sind ihre Elemente regelmässig 6eckig — Fig. 26 —. Bezüglich der Behaarung verhält sich die Epidermis ebenfalls wie die der Blätter. Innerhalb der Epidermis liegt ein etwa 18 Zellen dickes — Fig. 25, *R* —, collenchymatisches Rindenparenchym. Die Elemente desselben sind im Querschnitte rund — Fig. 27 —, im Längschnitte wenig gestreckt, im höchsten Falle doppelt so lang wie die in Fig. 28 dargestellten Collenchymelemente.

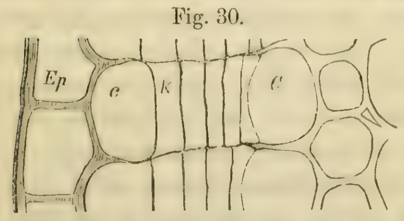
Fig. 29.





Auf das Rindenparenchym folgt eine Endodermis — Fig. 29, *E* —, deren Zellen etwas kleiner sind als die des Rindenparenchyms. Die Endodermiselemente sind wenig gestreckt, dünnwandig und durch ein schmales, verdicktes und verkorktes, die Seitenwände der Zellen umziehendes Band — *B* — charakterisirt. Innerhalb der Endodermis liegen eine Reihe enger, etwas stärker verdickter, mit zahlreichen Tüpfeln versehener Zellen — *s'* —, dann folgen die ziemlich starken Siebstränge — *S* —, welche in ein gestrecktes Parenchym eingebettet, den Basttheil des Stammes charakterisiren. Das Cambium — *c* — besteht nur aus wenigen Meristemzellen, das Holz aus regelmässigen Radialreihen von Tracheen — *T* —, zwischen welchen Reihen dünnwandiger Elemente eingeschaltet liegen — *Sc* —. Unter den Tracheen findet man von innen nach aussen alle Uebergänge zwischen Spiral- und Hoftüpfeltracheen. Die dünnwandigen Elemente zwischen den Tracheenstrahlen sind unverholzt, von halber oder ganzer Länge der Tracheenglieder und mit zahlreichen Tüpfeln versehen. Das Mark des Stammes besteht aus Zellen, welche im Querschnitte isodiametrisch, aber breiter als hoch, grob getüpfelt und unverholzt sind.

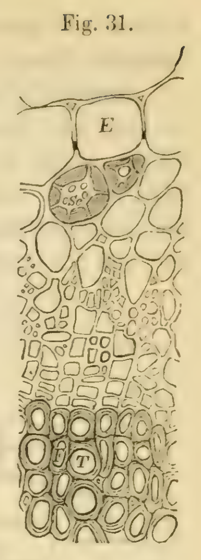
Fig. 30.



Im 4. Internodium beginnt die Bildung des Periderms im ausgiebigsten Maasse, und es tritt eine schnelle Verholzung vieler Elemente des Stammes ein.

Die Korkbildung beginnt an unregelmässig über den Stamm vertheilten Stellen innerhalb der ersten unter der Epidermis — *Ep*, Fig. 30 — liegenden Collenchymschicht — *C* — und breitet sich von diesen Punkten des Internodiums gleichmässig nach allen Richtungen der

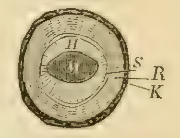
Fig. 31.



Stammoberfläche aus. Es sei gleich hier bemerkt, dass sich eine Trennungsschicht der Blätter nicht angelegt findet. Die Ablösung der Blätter findet oberhalb des Polsters statt, und die Korkschicht scheint auf der Narbe erst sehr spät gebildet zu werden.

Die Verholzung ergreift zunächst die Zellen — *Sc*, Fig. 29 — zwischen den Tracheenreihen, dann die Markzellen und die in Fig. 29 mit *s'* bezeichneten Zellen, welche zu eben solchen sklerotischen Elementen werden, wie wir sie als Hülle des Basttheiles in dem Gefässbündel des Blattstieles fanden. In Fig. 31 habe ich ein Stück eines Querschnittes des 4. Internodiums gezeichnet. Die Buchstaben bedeuten in dieser Figur dasselbe wie in der Fig. 29.

Fig. 32.



Tiefer liegende Internodien erleiden nun bezüglich ihres anatomischen Baues keine weiteren Veränderungen; ihr Querschnitt gleicht der Fig. 32, in welcher die Bezeichnungen conform mit denen der Fig. 24 und 25 gewählt sind, nur bedeutet *K* hier Kork.

Das Mark — *M* — ist stets mehr oder weniger oval, die dünne Stelle des Holzkörpers liegt unter der Mediane der darüber liegenden Blätter. Die Korkschicht wird ziemlich dick, trotzdem finden sich in der Rinde häufig noch Chlorophyllkörner, und selbst das Mark ist, wenigstens in den oberen Internodien, noch schön grün. In der Zeit, in welcher die Früchte der Pflanze noch grün sind, findet sich das ganze Gewebe des Stammes mehr oder weniger mit Stärke angefüllt. Bemerkenswerth ist die geringe Zunahme der Dicke der Bastzone. Es entstehen nur wenig neue Siebstränge, und für diese wird der Platz durch das Obliteriren der äussersten Siebstränge geschaffen. Die Endodermis verändert sich auch in den dickeren Stammpartien nicht wesentlich.

An dem Materiale, welches mir zur Verfügung stand, konnte ich keine Wurzel finden, welche mir den primären Bau zeigen konnte. Hier, wie in den biologischen und morphologischen Fragen, bleibt deshalb auch einstweilen ein und die andere Lücke, welche ich auszufüllen gedenke, wenn die Samen keimen, die Herr King im

Februar d. J. gesandt hat. Ich werde also jetzt nur die vollkommen verdickte Wurzel beschreiben.

Untersucht man eine 6 mm. dicke Wurzel auf dem Querschnitte, so zeigt uns dieselbe von aussen nach innen zu erstens eine etwa 0,1 mm. dicke Korkschicht, dann eine 2,4 mm. dicke Rinde, ferner das Cambium und schliesslich einen 1,1 mm. dicken Holzcylinder. Den grössten Theil des Wurzelquerschnittes nimmt also die Rinde ein; auf 2,4 Rinde kommen nur 0,55 des Holzcylinders.

Fig. 33.

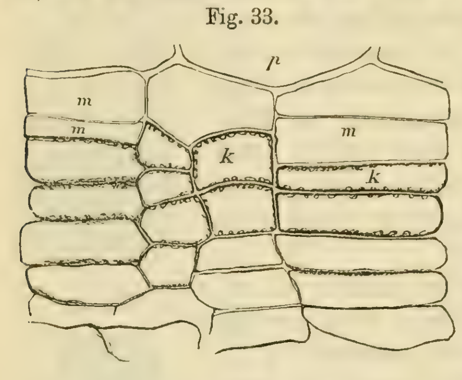


Fig. 34.



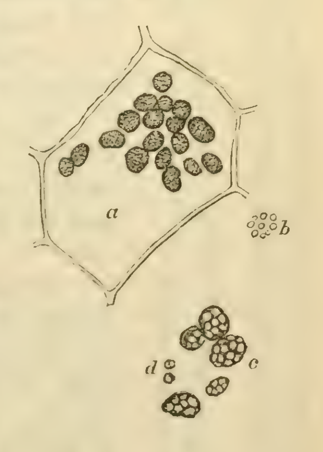
Die Korkschicht besteht gewöhnlich aus 5 bis 6 Zelllagen. Die Verkorkung scheint sehr schnell zu erfolgen, da man Uebergänge zwischen den Elementen des meist nur einschichtigen Korkmeristems — Fig. 33 *m* — und den völlig ausgebildeten Korkzellen höchst selten antrifft. Die Korkzellen haben im allgemeinen den typischen Bau. Die Wände sind sehr zart; einen Celluloseschlauch konnte ich nicht auffinden. Die Reste des Protoplasma, welche in den Korkzellen liegen, bräunen sich stark und liegen als eine auffallend körnige, braune Haut den Zellwänden dicht an — Fig. 33, *k* —. Der Zellkern — Fig. 34, *Z* — ist von einer braunen Masse umhüllt und überall gut zu sehen; die stark lichtbrechenden braunen Körner im Plasma scheinen die Reste der Trophoplasten zu sein.

Die Rinde besteht zum grössten Theile aus fast isodiametrischen Parenchymzellen. Dieselben sind im Querschnitte — Fig. 35 — tangential höchstens etwas gestreckt und hängen fast ohne In-

Fig. 35.

Fig. 36.

Fig. 37.



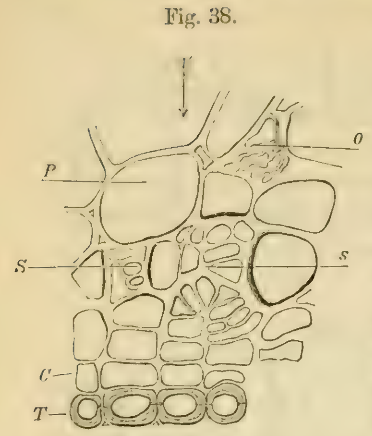
tercellularräume zu bilden, dicht mit einander zusammen. Im Längsschnitte — Fig. 36 — der Wurzel erscheinen die Zellen 4—6eckig, besitzen annähernd dieselbe Höhe wie Breite und sind in ziemlich regelmässige Horizontalreihen geordnet. Die Wände sind grob und unregelmässig getüpfelt. Der Inhalt der Rindenparenchymzellen besteht aus Stärke, welche in kleinen Körnchen innerhalb der Trophoplasten (24) wächst. Fig. 37 zeigt in *a* eine Zelle aus der Peripherie der Rinde, in welcher man die Trophoplasten liegen sieht, die hier nur kleine Körnchen von Stärke enthalten.

In der Mitte der Rinde sind die Trophoplasten durch grosse Stärkekörner sehr gedehnt und kaum als Hülle der letzteren zu erkennen — Fig. 37, *c* —. Die Fig. 37 *b* und *d* stellen isolirte Stärkekörnchen aus den Trophoplasten dar. Die farblosen Trophoplasten mit zahlreichen kleinen Stärkeeinschlüssen wurden, ehe man diese Organe kannte, halbzusammengesetzte Stärkekörner genannt, was ich hier zur Orientirung der Leser bemerken will.

Man kann innerhalb der Rinde zweckmässiger Weise zwei Partien unterscheiden, die äussere, welche fast nur aus Parenchym besteht und nur wenige Oxalatzellen und obliterirte Siebröhrenstränge enthält, und die innere, welche von kleinzelligen, gestreckten Parenchym gebildet wird, in dem reichlich Oxalatzellen und zahlreiche Siebstränge eingelagert sind. Die Siebstränge zeigen nichts Charakteristisches; eine Abbildung derselben findet man unter

47*

Fig. 38.



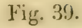


Fig. 39.

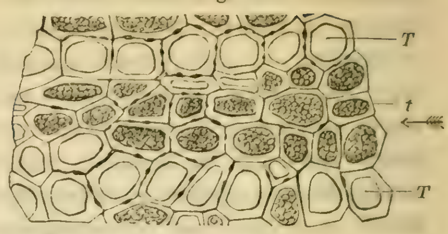
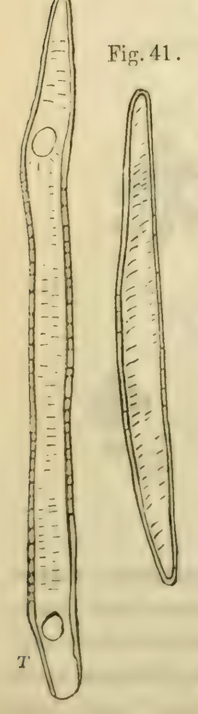


Fig. 38 *S*. Die Oxalatzellen besitzen keine verkorkte Membran und zeichnen sich vor den Parenchymzellen nur durch ihren Gehalt an Rophiden aus. Der marklose, massive Holzcylinder der Wurzel zeigt, wenn das Wurzelholz allseitig gleichmässig stark entwickelt ist, auf dem Querschnitte eine genau radiale Anordnung aller Elemente. Wie im Holze lassen sich auch in der Wurzel zweierlei Elemente beobachten, einmal Tracheen, das andere Mal sklerotische Faserzellen. Letztere sind meist mit Stärke dicht gefüllt und so auf dichten Schnitten leicht von den Tracheen zu unterscheiden.

Fig. 40.

Fig. 41.



Davon, dass die Elemente der Wurzel, welche stärkefrei erscheinen, Tracheen (nicht etwa Tracheïden) sind, habe ich mich dadurch überzeugt, dass ich dieselben mit gefärbter Cacaobutter injicirte.

In Fig. 39 sind die beiden Elemente im Querschnitte dargestellt. Sowohl Tracheen — *T* —, als sklerotische Fasern — *t* — sind, wie man sieht, in Radialreihen geordnet, so dass die Faserreihen etwa wie Markstrahlen erscheinen. In Fig. 40 ist ein Glied eines Gefässes mit seinen auffallend seitlich liegenden Perforationen dargestellt. Die Gefässe sind übrigens meist mit gerade oder wenig schräg gestellten Hoftüpfeln versehen und gleichen in ihrem Baue den sklerotischen Fasern, von denen ich ein Exemplar in Fig. 41 abgebildet habe, sehr. Die Holzfasern

sind ein wenig kürzer als die Tracheenglieder und besitzen meist etwas schräger gestellte Hoftüpfeln.

Die Droge.

Die Droge „Radix Ipecacuanhae“ wird, soweit wir durch Weddell (1844) unterrichtet sind, hauptsächlich im südwestlichen Theile von Matto grosso gesammelt und besteht aus den getrockneten, verdickten Wurzeln, den Reservestoffbehältern der Ipecacuanhapflanze. Die Rinde der Wurzel trocknet ziemlich stark ein und zeigt die den abgestorbenen Nebenwurzeln ihrer Lage nach entsprechenden Wülste noch sehr deutlich. Die Droge bekommt oft dadurch ein eigenthümliches Ansehen, dass die Rinde ringsum laufende, die Wurzel quer durchsetzende Risse erhält, deren Entstehung leicht erklärlich ist, wenn man bedenkt, dass der Holzcylinder der Wurzel sich beim Trocknen sehr wenig contrahirt, während die Rinde allseitig stark schrumpft. Die ungleiche Verkürzung von Rinde und Holz ruft Spannungen hervor, welche schliesslich an den Stellen zum Reissen der Rinde führen, wo dieselbe tief eingefurcht ist. Uebrigens inklinirt schon die frische Wurzelrinde sehr zum Durchbrechen, da ihre Zellen etwas in der Richtung des Radius gestreckt sind, und ihre Korkschicht sehr wenig fest ist.

Vom Jahre 1866 an sind in Indien, vorzüglich in Calcutta Versuche gemacht worden, die Pflanze zu cultiviren, um Indien, für welches die Ipecacuanha ein sehr wichtiges Arzneimittel ist, von der amerikanischen Production unabhängig zu machen. Die ersten Pflanzen wurden durch King in Calcutta 1866 cultivirt. Die Stammpflanze war von Hooker aus Kew (15, pag. 328) gesandt. 1872 waren aber im Ganzen nur 12 Pflanzen als Nachkommen dieser einen Pflanze in Calcutta und Sikkim vorhanden. Während der Zeit hatte M'Nab (12) die Vermehrung der Pflanze durch Wurzelstecklinge mit grossem Erfolge im Edinburgher Botanischen Garten durchgeführt, und von dort aus wurden durch Balfour 1871 — 72 300 Stecklinge (13, pag. 782) nach Calcutta an King gesandt, welche von einer Pflanze, die Makoy in Lüttich geliefert hatte und theilweise auch von Exemplaren herstammten, die Dr. Grunning in der Nähe von Rio Janeiro gesammelt hatte. In Sikkim, wo ferner die Vermehrung der Pflanze in gleicher Weise ausgeführt wurde, schien ihre Cultur gelingen zu wollen, während das Klima von Calcutta derselben höchst ungünstig zu sein schien.

Im März 1873 hatte man schon 6000 Stück Pflanzen in Sikkim (16, pag. 222) gezogen. Der Erfolg der Cultur ist aber trotz der scheinbar günstigen Wendung, welche dieselbe durch die M'Nab'-sche Methode der Vermehrung erfuhr, ein gänzlich unbedeutender geblieben, und wie aus einem Briefe des Herrn King an Professor Flückiger (1882) hervorgeht, ist auch heute noch keine Hoffnung, dass dieselbe gesteigert werden kann.

Dieser Misserfolg hängt jedenfalls damit zusammen, dass die Pflanze eine ganz eigenthümliche Constellation von äusseren Verhältnissen verlangt, wenn sie üppig gedeihen soll. Dr. Peckolt schreibt mir aus Rio de Janeiro, dass ihm die Cultur der Pflanze an schattigen Orten seines Gartens nicht gelungen ist, dagegen auf urbar gemachten Plätzen des Urwaldes sehr gute Resultate ergab. Die Pflanzen wurden nach einem Jahre ihrer Wurzeln beraubt, dann wieder eingepflanzt und lieferten nach 14 Monaten die zweite Ernte. Wie gesagt, könnte ein solches Verfahren nur dann geübt werden, wenn die Pflanze unter den günstigsten Bedingungen wüchse. Nach Weddell braucht die Pflanze feuchten und sandigen Boden und Schatten. Diese Bedingungen hat man in Indien zu erfüllen versucht, indem man die Pflanze in heisse, feuchte Thäler des Sikkim-Himalaya und in den tiefen Schatten der Wälder pflanzte. Es ist nun fraglich, ob man mit der Beschattung der Pflanze nicht zu weit gegangen ist. Nach dem Baue des Blattes zu urtheilen, bedarf die Pflanze zu ihrem Gedeihen immerhin einer nicht zu geringen Lichtintensität; sie ist wohl keine exquisite Schattenpflanze (siehe über diesen Punkt (25)). Es wäre demnach die Pflanze durch Beschattung nur so weit zu schützen, dass die Wärmewirkung der Sonnenstrahlen der Pflanze nicht verderblich werden könnte, während einer Verminderung der Lichtintensität so viel wie möglich zu vermeiden wäre. Die Pflanze müsste dann in feuchten, lichten Wäldern im directen Schatten einzelner Bäume cultivirt werden.

Beschreibung der Abbildungen.

Fig. 1. Stengelknoten. *T* Polster, *B* Blattstiel, *Z* Zotten, *N* Nebenblätter. Vergrössert.

Fig. 2. Skizze eines Laubblattes mit den Hauptnerven, in natürlicher Grösse.

Fig. 3. Blatttragender Gipfel einer Ipecacuanhapflanze; *c* Früchte. (Nach Balfour (13)).

Fig 4. Langgriffelige Blüthe, nach Balfour (13).

Fig. 5. Kurzgriffelige Blüthe, nach Berg und Schmidt (10).

Fig. 6. Blüthenköpfchen, von hinten gezeichnet, um die Hüllblätter zu zeigen. Copie nach Berg und Schmidt (10).

Fig. 7. Nervatur eines Stückchen des Laubblattes — Fig. 2 -- der Partie zwischen A und b'' von Fig. 2 entsprechend.

Fig. 8. Flächenansicht einer Epidermiszelle der Blattoberseite mit darunter liegenden Palissadenzellen.

Fig. 9. Epidermiszellen und Trichome aus dem Querschnitte der Oberseite des Laubblattes.

Fig. 10. Seitenwand einer Epidermiszelle —, in der Aufsicht.

Fig. 11. Spaltöffnung des Laubblattes, von oben gesehen.

Fig. 12. Unter den Palissadenzellen des Laubblattes liegende Parenchymschicht, von oben gesehen.

Fig. 13. Spaltöffnung im Längsschnitt.

Fig. 14. Schema des Querschnitts der Blattoberseite. Die Körner geben Zahl und Intensität der Färbung der Chlorophyllkörner wieder.

Fig. 15. Sternparenchymzelle.

Fig. 16. Querschnitt durch eine gefässbündelfreie Stelle des Laubblattes. Die Zellen sind schraffirt.

Fig. 17. Schema des Querschnittes eines Blattnerven in einer Region, welche 5/9 der Länge des Blattes unterhalb der Blattspitze liegt.

Fig. 18. Querschnitt durch die Collenchymschicht der Oberseite des in Fig. 17 dargestellten Blattnervenquerschnittes.

Fig. 19. Partie aus dem Gefässbündel des in Fig. 20 dargestellten Nervenquerschnittes.

Fig. 20. Schema des Querschnittes durch den Hauptnerv, in einer Region, welche 2/9 der Blattlänge unterhalb der Spitze liegt.

Fig. 21. Quartärer Nerv, Querschnitt.

Fig. 22. Quintäre Verzweigung des Blattnerven, Querschnitt.

Fig. 23. Reducirtes Gefässbündel aus dem Blatte, im Längsschnitte.

Fig. 24. Schema eines Querschnittes durch das erste Internodium des Stammes.

Fig. 25. Schema eines Querschnittes durch das zweite Internodium des Stammes.

Fig. 26. Stammepidermis von der Fläche gesehen.

Fig. 27. Rindenparenchym des Stammes, Querschnitt.

Fig. 28. Rindenparenchym des Stammes, Längsschnitt.

Fig. 29. Querschnitt durch Holz und Bast des dritten Internodium.

Fig. 30. Entstehung des Korkes in der Stammrinde.

Fig. 31. Querschnitt durch Holz und Bast des 4. Internodium.

Fig. 32. Internodium eines älteren Stammstückes im Querschnitte.

Fig. 33. Kork der Wurzel im Querschnitte.

Fig. 34. Kork der Wurzel im Tangentialschnitte.

Fig. 35. Querschnitt durch das Rindenparenchym einer 3 mm. dicken Wurzel.

Fig. 36. Längsschnitt durch das Parenchym einer 3 mm. dicken Wurzel.

Fig. 37. a Zelle mit Trophoplasten aus dem Rindenparenchym einer jungen Wurzel, b isolirte Stärkekörner aus den Trophoplasten derselben Zelle. c Trophoplasten mit Stärkeeinschlüssen aus den Zellen einer erwachsenen Wurzel.

Fig. 38. Querschnitt durch die Cambiumregion einer 6 mm. dicken Wurzel. *o* obliterirter Siebröhrenstrang.

Fig. 39. Querschnitt durch das Xylem einer verdickten (6 mm.) Wurzel

Fig. 40. Isolirte Trachee.

Fig. 41. Isolirte sklerotische Faserzelle.

Verzeichniss der Literatur.

1) Piso et Marcgrav, Historia naturalis Brasiliensis s. de medicina Brasiliensis. Antw. **1648;** I, pag. 101.

2) Gomez, Memoria sobre a Ipecacuanha fusca do Brazil. Lisb. **1801.**

3) Felix Avellar Brotero, Transactions of the Linnean Society, vol. VI, pag. 137; **1802.**

4) C. L. Wildenow, Berlinisches Jahrbuch für die Pharmacie **1804,** pag. 73.

5) Richard fils, Note sur les deux espèces d'Ipécacuanha tirées de la famille des Rubiacées; Bulletin de la société médic. Vol. 6. pag. 92; **1818.**

6) Achille Richard, Histoire naturelle et médicale des différentes espèces d'Ipécacuanha du commerce, Thèse. Paris **1820.**

7) Achille Richard, Botanique médicale. Paris (Béchet Jeune), **1823.**

8) Martius, Specimen Materiae medicae Brasiliensis; pag. 4. Tab. I. **1824.**

9) Weddell, Note sur le Cephaëlis Ipécacuanha son mode de végétation et son exploition dans la province de Matto-Grosso au Brésil. Annales des sciences naturelles, Botanique. pag. 193—202. **1849.**

10) Berg und Schmidt, Darstellung und Beschreibung der officinellen Gewächse. Leipzig **1859.** Heft 15.

11) Heinrich Reich, Die Ipecacuanha. Jena **1863.**

12) James M'Nab, Notes on the propagation of the Ipecacuan plant. Edinburgh, Neill and Company. **1870.** Auch zu finden: Transactions of the Botanical Society of Edinburgh. Vol. X. pag. 318.

13) Balfour, Remarks on plants furnishing varieties of Ipecacuan and on the cultivation of Cephaëlis Ipecacuanha in the Royal Botanic Garden of Edinburgh. Separatabzug. Auch zu finden: Transactions of the Royal Society of Edinburgh **1872.** Vol. XXVI.

14) Balfour, On the formation of buds and roots by the leavs of the Ipecacuan plant. Separatabzug. Auch zu finden: Proceedings of the Royal Society of Edinburgh, Session 1872—73. pag. 108.

15) Report of the Royal Botanical Garden of Calcutta **1872.** Zu finden in Pharmaceutical Journal and Transactions, IV, 28; 1872. October. No. 122.

16) Pharmaceutical results of the Calcutta Botanic Gardens, Pharmaceutical Journal **1873**. September. p. 221 u. 241 (IV. Series — Part. XXXIX.) und October 1873. pag. 261.

17) Robert Bentley and Henry Trimen, Medicinal Plants. London **1876**. part. 15. 145.

18) Martius, Flora Brasiliensis. Fasc. 84. **1881**. pag. 341. Taf. 52.

19) F. A. Flückiger, Pharmacognosie des Pflanzenreichs. Berlin **1882**.

20) Saint Hilaire, Plantes usuelles des Brasiliens.

21) F. v. Tschudi, Reisen durch Südamerika II, 254.

22) F. A. Flückiger & Daniel Hanbury, Pharmacographia. London 1879.

23) de Bary, Vergleichende Anatomie der Vegetationsorgane der Phanerogamen und Farne.

24) Arthur Meyer, Botanisches Centralblatt 1882. No. 48.

25) E. Stahl, Ueber den Einfluss des sonnigen und schattigen Standortes auf die Ausbildung der Laubblätter. Jena 1883.

Prüfung des Bismuthum subnitricum auf Arsengehalt.

Von L. W. Jassoy, Apotheker in Frankfurt a/M.

Der höchst interessante Aufsatz des Herrn Professor Dr. E. Reichardt über diesen Gegenstand (Archiv der Pharmacie Bd. 221, Heft 8) veranlasste mich, in der gleichen Richtung Versuche anzustellen und erlaube ich mir, die gewonnenen Resultate hier mitzutheilen.

1,0 Bismuthum subnitricum wurde mit 10 ccm. Natronlauge (15 %) nebst 1 ccm. einer Mischung aus 3 Tropfen Liquor Kalii arsenicosi und 10 ccm. Wasser (annähernd entsprechend 0,00012 As^2O^3) zum Sieden erhitzt und die Flüssigkeit filtrirt. Das Filtrat ward mit Salzsäure stark übersättigt, nach völligem Abkühlen mit einigen Tropfen einer höchst verdünnten Jodlösung (gemischt aus 2 Tropfen Zehnteljodlösung und 10 ccm. Wasser) versetzt und in einen Stehcylinder gebracht. Nach Zusatz einiger Zinkstückchen ward ein Baumwollpfropf eingefügt, der Cylinder mit Filtrirpapier fest überbunden und auf Letzteres ein Tropfen 50 %ige Silbernitratlösung aufgesetzt. Binnen einer halben Stunde war keine Spur einer Arsenreaction eingetreten, wohl aber trat dieselbe sofort ein, als

dem Gemisch ein ccm. der obigen verdünnten Arsenlösung zugefügt ward.

Es geht hieraus hervor, dass, wie schon Schlickum gezeigt hat, das Wissmutharseniit durch Kochen mit Natronlauge innerhalb weniger Minuten nicht zersetzt wird und ferner dass, entprechend den Beobachtungen Reichardts, die Gegenwart von Salpetersäure für die Bildung des Arsenwasserstoffs nicht hinderlich ist.

Um nun nachzuweisen, wohin das von Anfang an zugesetzt gewesene Arsen gekommen, ward das im vorigen Versuch gebildete Wismuthoxyd nach mehrmaligem Auswaschen in Salzsäure gelöst und diese Lösung wie oben zur Wasserstoffentwicklung benutzt. Nach wenigen Minuten schon trat die deutlichste Arsenreaction ein durch Bildung eines citronengelben dunkel geränderten Fleckens auf dem Silbernitratpapier und wurden auch hier die Beobachtungen Schlickums völlig bestätigt.

Es lag nahe, zu erforschen, ob sich die Zersetzung des Wismutharseniits nicht leichter durch Natriumcarbonat herbeiführen lasse und ward zu dem Ende 1,0 Bismuthum subnitricum, 1 ccm. der verdünnten Arsenlösung und 10 ccm. 20%ige Natriumcarbonatlösung einige Minuten gekocht, dann abfiltrirt und das Filtrat nach reichlicher Uebersättigung mit Salzsäure wie oben weiter behandelt.

Innerhalb 20 Minuten trat keine Veränderung des Silbernitratpapiers ein, während das bei dem Versuche erzeugte Wismuthsubcarbonat, in Salzsäure gelöst, die Arsenreaction schon nach wenigen Minuten sehr deutlich zeigte. Da jedoch nach Verlauf von 45 Minuten auch bei der ersteren Flüssigkeit eine allerdings sehr schwache Arsenreaction eingetreten war, so wurde bei einer Wiederholung des Versuchs das Kochen 10 Minuten lang unterhalten. Das Resultat war in sofern überraschend, als bei diesem längeren Kochen das Wismutharseniit der Zersetzung noch mehr widerstanden hatte. Erst nach Verlauf von fast einer Stunde war eine äusserst geringe Gelbfärbung an dem Silbernitratpapier zu bemerken, während auch hier das gewonnene Wismuthsubcarbonat, in Salzsäure gelöst, sofort die deutlichste Arsenreaction ergab.

Da nun weder Aetznatron, noch Natriumcarbonat geeignet ist, dem Wismutharseniit das Arsen in kurzer Zeit zu entziehen, da ferner die Gegenwart von Salpetersäure die Entstehung des Arsenwasserstoffs nicht verhindert, so ist es jedenfalls das einfachste Ver-

fahren, Bismuthum subnitricum auf Arsengehalt zu prüfen, wenn man das Subnitrat in überschüssiger Salzsäure löst und diese Lösung nach geeigneter Verdünnung, sowie Zusatz von Jodlösung und Zink direct zur Wasserstofferzeugung benutzt.

Ueber die Concentration der zur Ausführung dieser Versuche erforderlichen Silberlösung möchte ich mir noch einige Worte erlauben, da, wie aus mannichfachen neueren Veröffentlichungen hervorgeht, über die unter verschiedenen Umständen eintretenden Erscheinungen noch mancherlei Unklarheit herrscht. Es ist für die beabsichtigte Reactionserscheinung durchaus nicht gleichgültig, von welcher Concentration die auf das Papier zu bringende Silberlösung genommen wird. Nimmt man, wie früher üblich, eine 5 % Lösung, so erhält man durch Einwirkung des mehr oder weniger reinen Wasserstoffgases meistens einen braunen oder auch schwarzen Fleck, welcher indessen an und für sich für die Anwesenheit von Arsen nicht beweisend ist. Bei Verwendung einer 50 %igen Lösung, wie jetzt die Pharmacopöe vorschreibt, entsteht bei Gegenwart von Arsen und Ausschluss von Schwefelwasserstoff ein citronengelber, dunkel geränderter Fleck, welcher nach und nach von der Peripherie aus braun bis schwarz wird und diese Erscheinung kann einzig und allein auf Arsen bezogen werden. Setzt man nach Reichardts Vorschlag der concentrirten Silberlösung ein gleiches Volum Salpetersäure zu, so entsteht unter sonst gleichen Verhältnissen keine Gelbfärbung, sondern gerade wie bei Verwendung einer verdünnteren Silberlösung nur ein bräunlicher bis schwarzer Fleck.

Da jedoch die bei Verwendung einer neutralen 50 %igen Silberlösung eintretende Gelbfärbung so ausserordentlich charakteristisch ist und durch keinen anderen Körper als Arsen hervorgerufen wird, so möchte ich für den Nachweis des Arsens unbedingt der neutralen concentrirten Silberlösung das Wort reden.

Ob es zweckmässiger ist, die Wasserstoffentwicklung aus saurer oder alkalischer Lösung vorzunehmen, darüber kann man zweifelhaft sein. Mir scheint die Entwicklung aus saurer Lösung den Vorzug zu verdienen, da sie schon reichlich und leicht in der Kälte eintritt, während die alkalische Flüssigkeit häufig sehr träge entwickelt, derselben durch Erwärmen nachgeholfen werden muss und bei eintretender Abkühlung die Einwirkung wieder sehr schwach wird. Setzt man der sauren Entwicklungsflüssigkeit von Anfang an etwas

verdünnte Jodlösung zu, so wird neben arsenhaltigem Wasserstoffgas etwa auftretender Schwefelwasserstoff gerade so gut zurückgehalten als dies bei der alkalischen Flüssigkeit durch das überschüssige Alkali geschieht.

Ueber das ätherische Oel von Thuja occidentalis.

Von E. Jahns in Göttingen.

Nach einer älteren Untersuchung von Schweizer[1] besteht das Thujaöl aus einem Gemenge von zwei sauerstoffhaltigen Oelen, ein Kohlenwasserstoff soll in demselben nicht existiren. Das von ihm untersuchte Oel begann bei 190° zu sieden, der grösste Theil destillirte bei 193—197°, dann stieg der Siedepunkt schneller bis zu 206°. Die Analyse der einzelnen Fractionen gab ihm folgende Zahlen:

	bis 193°	193—197°	197—206°
C	71,0	70,55	76,13 Proc.
H	10,61	10,76	10,67 -
O	18,39	18,69	13,2 -

Formeln hat Schweizer aus diesen Resultaten nicht berechnet, auch scheint er weitere Versuche zur Reindarstellung der von ihm angenommenen beiden Bestandtheile des Oeles nicht angestellt zu haben. Mehrmals wiederholte Destillation des rohen Oeles über Kalihydrat lieferte ein Product, welches 78,87 Proc. C und 10,98 Proc. H enthielt, während ein Theil des Oeles verharzt ward. Gleichzeitig war eine geringe Menge Carvacrol entstanden. Jod wirkte auf das Oel in analoger Weise ein, wie auf Campher.

Abweichende Resultate hinsichtlich der Zusammensetzung des Thujaöles hat die im nachfolgenden mitgetheilte Untersuchung ergeben, welche für Zwecke des hiesigen pharmacologischen Instituts ausgeführt wurde. Das hierzu verwandte, zuverlässig reine Thujaöl (von Th. occidentalis) verdanke ich der Gefälligkeit der Herren Dr. Weppen und Lüders in Blankenburg am Harz, die dasselbe für diesen Zweck aus frischem Material darstellten. Die Ausbeute

---

1) Ann. Chem. Pharm. (1844) 52, 398 aus Loewig's Repert. 3, 248.

aus den im März geschnittenen, von holzigen Theilen befreiten Zweigspitzen betrug 0,65 Proc.[1]

Das Oel war blass grüngelb, von campherartigem Geruch und 0,918 spec. Gew. bei 15°. Beobachtete Linksdrehung $\alpha D = -5{,}19^0$, Brechungsindex für D bei $15^0 = 1{,}46$.

Eine vorläufige Analyse des rohen Oeles bestätigte die Angabe von Schweizer, dass dasselbe sauerstoffhaltig sei, ergab indessen einen weit höheren Kohlenstoffgehalt, als nach den oben mitgetheilten Analysen zu erwarten war.

0,2886 Substanz gaben 0,8797 CO^2 und 0,2675 H^2O, entsprechend:

C = 83,12 Proc., H = 10,29 Proc., 0 = 6,59 Proc.

Der fractionirten Destillation unterworfen begann das Oel bei etwa 160° zu sieden, die Hauptmenge ging zwischen 180 und 205° über und nur wenige Procente wurden darüber hinaus bei schnell steigendem Siedepunkt erhalten. Der Rückstand war braun, theerartig. Das Mengenverhältniss der bei der ersten Destillation gewonnenen Fractionen ist aus folgendem ersichtlich. Es destillirten:

bei	160—180°	= 8	Proc.
-	180—190°	= 24	-
-	190—200°	= 46	-
-	200—210°	= 12	-
-	210—230°	= 3	-
-	230—250°	= 4	-
-	Rückstand	= 3	-

Obwohl das der Destillation unterworfene Oel neutral reagirte, besassen die beiden ersten Fractionen doch saure Reaction und im Anfang gingen einige sauer reagirende Wassertropfen über. Weitere, behufs Feststellung der Natur dieser Säure angestellte Versuche lehrten, dass neben wenig Ameisensäure im wesentlichen Essigsäure vorlag, die ausser durch qualitative Reactionen leicht durch ihr Silbersalz zu identificiren war.

0,2375 Salz gaben 0,1537 Ag = 64,71 Proc.
(berechnet für Silberacetat = 64,58 Proc. Ag).

Das Auftreten dieser beiden Säuren dürfte auf das Vorhandensein zusammengesetzter Aether im Thujaöle zurückzuführen sein,

1) Der Oelgehalt der Thuja ist im Frühling am grössten. Im Juni verarbeitetes Material lieferte nur 0,4 Proc., ebensoviel ergab eine im Nov. ausgeführte Destillation.

welche bei der Destillation Zersetzung erlitten. Ihre Menge kann jedoch nur sehr gering sein, denn es gelang nicht, einen derartigen Körper in greifbarer Quantität zu isoliren. Für jene Annahme spricht ferner die Beobachtung, dass bei der erneuten Destillation des niedrigst siedenden Antheils anfangs wenige Tropfen einer Flüssigkeit übergingen, welche einen obstartigen Geruch besass.

Die unter 210° siedenden Antheile (die durch Ausschütteln mit Wasser entsäuerten nach vorherigem Trocknen durch Chlorcalcium) wurden jeder für sich weiter fractionirt. Das bei 160 bis 165° aufgefangene Destillat lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

0,2445 Substanz gaben 0,7784 CO^2 und 0,2585 H^2O.

Analyse der Fraction 165—170°:

0,2694 Substanz gaben 0,8547 CO^2 und 0,2829 H^2O.

	160—165°	165—170°
C	86,83	86,52 Proc.
H	11,74	11,65 -
O	(1,43)	(1,83) -

Der geringe Sauerstoffgehalt dieser beiden, nahezu gleich zusammengesetzten Fractionen liess die Annahme einer einheitlichen, ternär zusammengesetzten Verbindung als wenig wahrscheinlich erscheinen, gab vielmehr der Vermuthung Raum, dass ein Kohlenwasserstoff vorlag, der mit einem sauerstoffhaltigen Oele verunreinigt war. Beide Fractionen wurden daher vereinigt und über Natrium rectificirt. Die ganze Menge ging jetzt bei 159—161° über und lieferte bei der Analyse folgende, für die Formel $C^{10}H^{16}$ stimmende Zahlen:

I. 0,243 Substanz gaben 0,7835 CO^2 und 0,2575 H^2O.
II. 0,302 - - 0,9773 - - 0,3225 -

(No. I. einmal, No. II. zweimal über Na destillirt.)

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C^{10}H^{16}$
C	87,94	88,24	88,24 Proc.
H	11,76	11,85	11,76 -

Dieses Thujaterpen, von dem das rohe Oel etwa 10 Proc. enthielt, unterscheidet sich im Geruch nicht wesentlich vom Terpenthinöl, sein Siedepunkt liegt, wie erwähnt, bei 159—161°, das spec. Gew. beträgt 0,852 bei 15°, der Brechungsindex für D wurde bei 18° = 1,465 gefunden. Es ist rechtsdrehend, beobachtet wurde im Mittel aus zwölf Ablesungen $\alpha D = +31,3°$, woraus sich die

specifische Rotation $[\alpha]D = +36{,}7^0$ berechnet. In seinen Eigenschaften kommt es dem Australen aus Pinus-Arten nahe, für welches (aus schwedischem Holztheer von Pinus silvestris) Atterberg[1] die nahezu gleiche Rotation $[\alpha]D = +36{,}3^0$ fand. Der Siedepunkt (wie auch die Rotation) des Australens wird je nach seiner Abstammung verschieden angegeben: Atterberg fand 156,5—157,5⁰, Flawitzky 155,5—156,5⁰, Berthelot 161⁰. Vielleicht ist das Terpen des Thujaöles mit dem einen oder anderen dieser rechtsdrehenden Australene identisch.

Die zwischen 170 und 190⁰ siedenden Antheile des Thujaöles erwiesen sich als Gemenge, ohne constanten Siedepunkt und bei fortgesetzter Fractionirung niedriger und höher siedende Portionen liefernd.

Als Hauptbestandtheile des Oeles wurden ein bei 195—197⁰ siedender, linksdrehender und ein bei 197—199⁰ siedender, rechtsdrehender Antheil gewonnen, beide von gleicher Zusammensetzung, der Formel $C^{10}H^{16}O$ entsprechend.

Analyse der Fraction 195—197⁰:

0,2782 Substanz gaben 0,8036 CO^2 und 0,266 H^2O.

Analyse der Fraction 197—199⁰:

0,3595 Substanz gaben 1,037 CO^2 und 0,3442 H^2O.

	Gefunden		Berechnet
	195—197⁰	197—199⁰	für $C^{10}H^{16}O$
C	78,79	78,93	78,94 Proc.
H	10,6	10,62	10,53 -
O	(10,61)	(10,44)	10,53 -

Bei der Fraction Sp 195—197⁰ wurde der Drehungswinkel $\alpha D = -8{,}28^0$ gefunden, bei derjenigen Sp 197—199⁰ war $\alpha D = +7{,}2^0$ ($t = 22^0$). Es sind dies die grössten Werthe, welche bei zahlreichen Bestimmungen der Rotationswinkel verschiedener Partien dieser Destillate beobachtet wurden. Vielfach ergaben sich kleinere Zahlen, denn bei den naheliegenden Siedepunkten der beiden Oele war eine exacte Trennung derselben von einander durch fractionirte Destillation kaum ausführbar und bei Gemengen beider musste eine theilweise Compensation der entgegengesetzten Drehungen eintreten. Abgesehen von der Differenz im Siedepunkt und der in entgegengesetztem Sinne sich äussernden Wirkung auf die Ebene des polarisirten Lichtstrahles wurde in den physikalischen und chemi-

1) Ber. d. chem. Ges. 1877, 1203.

schen Eigenschaften dieser beiden Bestandtheile, für welche ich der Kürze halber den gemeinsamen Namen Thujol vorschlage, keine Verschiedenheit beobachtet. Das specifische Gewicht betrug 0,924 bei 15°, der Brechungsindex für D bei 18° = 1,452. Der Geruch und Geschmack ist campherartig.

Natrium löste sich im Thujol unter lebhafter Wasserstoffentwickelung und verwandelte es in eine breiartige braune Masse, aus der keine krystallisirbare Verbindung abzuscheiden war. Salpetersäure von 1,18 spec. Gew. wirkte anfangs heftig ein, später langsamer, und erzeugte neben Oxalsäure eine harzartige gelbe Substanz. Bei der Einwirkung von Jod wurde eine geringe Menge Carvacrol erhalten. Analog dem isomeren Campher und Absinthol gab das Thujol beim Erhitzen mit dem halben Gewicht Phosphorpentasulfid unter heftiger Reaction ein Destillat von Cymol, das nach der Rectification über Natrium bei 173—175° siedete und bei der Analyse folgende Zahlen lieferte:

0,2865 Substanz gaben 0,9363 CO^2 und 0,278 H^2O.

	Gefunden	Berechnet für $C^{10}H^{14}$
C	89,11	89,55 Proc.
H	10,78	10,54 -

Ausserdem wurde das Cymol durch die Eigenschaften und Zusammensetzung des Baryumsalzes seiner Sulfosäure indentificirt. Gefunden H^2O = 8,88 Proc., Ba = 24,13 Proc. des wasserfreien Salzes. (Berechnet H^2O = 8,75 Proc., Ba = 24,33 Proc.)

Von den höher siedenden Fractionen des Thujaöles wurden die bei 199—205° und die bei 220—230° erhaltenen ebenfalls analysirt und gleichfalls der Formel $C^{10}H^{16}O$ entsprechend zusammengesetzt gefunden. Die Erhöhung des Siedepunkts dieser Antheile dürfte auf den polymerisirenden Einfluss der höheren Temperatur zurückzuführen sein.

Das Resultat der vorliegenden Untersuchung lässt sich dahin zusammenfassen, dass das Thujaöl ein Gemenge ist, welches folgende Bestandtheile enthält:

1) Etwa 10 Proc. eines rechtsdrehenden Terpens $C^{10}H^{16}$, bei 159—161° siedend.

2) Linksdrehendes Thujol $C^{10}H^{16}O$, bei 195—197° siedend.

3) Rechtsdrehendes Thujol $C^{10}H^{16}O$, Sp 197—199°.

4) Spuren von Essigsäure- und Ameisensäure-Estern.

Wie viel von dem etwa 90 Proc. des Oeles ausmachenden Thujol auf den links- und rechtsdrehenden Antheil entfällt, lässt sich nur annähernd schätzen. Da das rohe Oel linksdrehend ist, muss in ihm das linksdrehende Thujol überwiegen und die vorhandene Menge desselben dürfte demnach etwa 60—70 Proc. betragen.

Die Differenzen zwischen den im vorhergehenden mitgetheilten und den von Schweizer erhaltenen Resultaten lassen sich nur durch die Annahme erklären, dass das Thujaöl nicht immer dieselbe Zusammensetzung besitzt, und dass klimatische Verhältnisse vielleicht einen Einfluss in dieser Beziehung ausüben. Die Jahreszeit, in der das Laub zur Verwendung kommt, bedingt keine Verschiedenheit in der Zusammensetzung des Oeles, wie die vergleichende Untersuchung der im Mai, Juni und November destillirten Oele ergab.

Drückt man die von Schweizer gefundenen analytischen Resultate durch Formeln aus, so ergiebt sich für den bei 193—197° siedenden Hauptbestandtheil die Formel $C^{10}H^{18}O^{2} = C^{10}H^{16}O,H^{2}O$, einem Thujolhydrat entsprechend.

	Gefunden von Schweizer	Berechnet für $C^{10}H^{18}O^{2}$
C	70,55	70,58 Proc.
H	10,76	10,58 -
O	18,69	18,82 -

In dem bei 197—206° siedenden Antheil scheint ein Gemenge dieser Verbindung mit derjenigen der Zusammensetzung $C^{10}H^{16}O$ vorgelegen zu haben, sei es, dass diese letztere ursprünglich vorhanden, oder durch Wasserabspaltung aus der ersteren entstanden war. Ein Gemenge von $2C^{10}H^{18}O^{2} + 5C^{10}H^{16}O$ würde beispielsweise diejenigen Zahlen geben, welche Schweizer bei der Analyse fand:

	Gefunden von Schweizer	Berechnet für $2C^{10}H^{18}O^{2} + 5C^{10}H^{16}O$
C	76,13	76,3 Proc.
H	10,67	10,6 -
O	13,2	13,1 -

Dass jener $C^{10}H^{18}O^{2}$ zusammengesetzte Bestandtheil leicht Wasser abgab, erhellt aus dem angeführten Versuch der Destillation über Kalihydrat, bei der Schweizer ein Product erhielt, welches zu

der Formel $C^{10}H^{16}O$ gut stimmende Zahlen gab. Das von ihm untersuchte Thujaöl würde demnach aus einem Gemenge von Thujol $C^{10}H^{16}O$ und Thujolhydrat $C^{10}H^{18}O^2$ bestanden haben.

Kali sulfuricum in grösserer Menge ein gefährliches Mittel.

Mitgetheilt von Alb. Frickhinger-Nördlingen.

Die pharmaceutische Zeitung brachte jüngst die Nachricht, ein Arzt in Königsberg habe einem Patienten gerathen, chlorsaures Kali zu kaufen, einen Theelöffel voll davon in einem Glas Wasser zu lösen und von der mit Zucker versüssten Lösung zweistündlich einen Esslöffel voll zu nehmen. Der Patient habe die Anordnung leider falsch verstanden, in Folge dessen er alle 2 Stunden 1 Theelöffel voll von dem Salze selbst eingenommen habe und nach Verbrauch von 40 g. rasch gestorben sei!

Diese Mittheilung ging in die Tagespresse über und wird vielleicht dazu beitragen, dass die Herren Aerzte mit solchen, immerhin leicht missverständlichen, mündlichen Ordinationen vorsichtiger werden. Wenn das dabei in's Auge gefasste Sparsystem unter 100 oder 1000 Fällen auch nur einmal mit dem Leben bezahlt worden ist, ist es viel zu theuer erkauft und muss unbedingt vermieden werden.

Obiger trauriger Fall ruft mir einen anderen Fall, welchen ich vor mehr als 40 Jahren mit ansah, in's Gedächtniss zurück. Ein medizinischer Pfuscher hatte einer rüstigen 58jährigen Frau, welche, ohne eigentlich leidend zu sein, ein Abführmittel einnehmen wollte, eine Abkochung von etwa 10 g. Sennesblättern gegeben, in deren Kolatur er, so lange sie heiss war, 22,5 g. schwefelsaures Kali geworfen und durch Schütteln in einem Arzneiglase zu lösen gesucht hatte. Zugleich hatte er die Weisung gegeben, die Frau solle, „um nicht das Wirksamste zurückzulassen“, die Mixtur vor jedesmaligem Einnehmen gründlich umschütteln. Dies wurde leider nur allzupünktlich befolgt. Obwohl sich sehr bald Entleerungen einstellten, deren Anzahl nach $2^1/_2$ Stunden 12 betragen haben mochten, wurde von der Frau unbegreiflicherweise auch der Rest mit dem grob krystallisirten Salz zum weitaus grössten Theile ver-

schluckt, worauf sofort erneute Stuhlgänge und schmerzhaftes Brennen im Schlunde erfolgte. Hierauf trat heftiges Erbrechen ein; die Frau klagte über „Lähmung der Schenkel, namentlich des rechten“, wegen welches Umstandes sie zu Bett müsste, die Stuhlgänge wiederholten sich rasch, der Puls wurde plötzlich unmerklich, es trat Eiskälte der Extremitäten, unbeschreibliche Schwäche und Uebelkeit ein.

Im Begriffe, eine botanische Exkursion zu machen, ging ich an dem Hause vorüber, wo die Kranke lag, und wurde dringendst hineingerufen. Die Kranke machte mit ihren blassblauen Lippen und durch ihre Schwäche den Eindruck auf mich, als wenn ein rascher lethaler Ausgang zu fürchten wäre. Ich drang darauf, dass sofort ein Arzt gerufen werde, rieth, dass die Belebung der Schenkel und Extremitäten durch Frottiren mit warmen Tüchern versucht werde und dem weiteren Verfalle der Kräfte durch Einflössen gewärmten Burgunders und durch Riechen und Bestreichen mit Essigäther vorzubauen sei, bis der angekommene Arzt energischere Mittel verschreiben werde. Damit dieser nicht bloss nach den Symptomen verfahren müsse, sondern wisse, was die Frau eingenommen habe, kehrte ich mit dem geringen Salzreste in dem Glase des Pfuschers in die Apotheke zurück, nahm die nöthigen Versuche vor und überzeugte mich von der Abwesenheit eines metallischen Giftes, wobei ich zugleich die Natur der groben, schärflichen Krystalle als schwefelsaures Kali erkannte. Als ich in das Haus der Kranken zurückkehrte, um dem Arzte mitzutheilen, was ich gefunden hatte, war dieser schon anwesend und verliess die Kranke nicht mehr, da er den Zustand der Frau sehr bedenklich fand. Ihm verdanke ich den Bericht über den weiteren Verlauf dieser Vergiftung durch schwefelsaures Kali. Das Erbrechen habe sich alle viertel-, später alle halbe Stunden wiederholt, während die Stuhlgänge ausblieben. Der Puls sei immer schwächer geworden. Etwa 3 Stunden nach dem letzten Einnehmen des salzigen Trankes sei die Kranke in Convulsionen verfallen, welche jedoch nur 3 Minuten anhielten. Nach ihrem Aufhören sei einige Erleichterung eingetreten, bald aber wieder das frühere Stöhnen und die Klagen über Brennen im Schlunde und oberen Theile des Darmkanals, über Uebelkeit, Schwerbeweglichkeit (welche die Kranke als an Lähmung grenzend bezeichnet) und Schwäche gekommen. Das Erbrechen sei ungemindert geblieben; ein bedeutender Durst habe sich eingestellt, sich aber nur im Ver-

langen nach frischem Wasser geäussert, während warme Flüssigkeiten, Kaffee, Bouillon, Schleimsuppe zurückgewiesen und nur mit Widerwillen genommen wurden. Man habe die genannten warmen Getränke nur anbieten können, nicht aufdrängen dürfen: denn jedesmal wurde dem ernstlichen Versuche, davon zu trinken, durch erneutes Würgen und Erbrechen geantwortet. Die stockende Blutcirculation habe er durch Reiben und Einhüllen der Extremitäten und des kalten Kopfes in warme Tücher wieder herzustellen gesucht. Eine Potio Riveri mit aqua flor. aurantiorum, sowie Glühwein mit Zimmet und Zucker sei bei der Kranken geblieben und habe eine Wendung zur Besserung gebracht. Das Erbrechen sei von da an seltener geworden, doch haben fort und fort Schwäche, Abgeschlagenheit, Müdigkeit, leichenähnlich entstellte Züge angehalten; auch seien noch 2 mal Convulsionen eingetreten, von denen die Patientin nachgehends nichts wusste, und nach welchen jedesmal eine merkliche, aber nur kurz andauernde Erleichterung erfolgt sei. Ueber Schmerzen im Magen wurde auffallenderweise nie geklagt; das Bewusstsein der Kranken sei — mit Ausnahme während der Convulsionen — intact geblieben, ja sogar sehr klar gewesen.

Nachdem die warmen Ueberschläge, sowie die Application von mit aromatischen Kräutern gefüllten Säckchen auf Leib und Schenkeln 3 Stunden hindurch fortgesetzt worden, habe der Pulsschlag allmählich an Stärke zugenommen, und sei ein Schweiss eingetreten, nach welchem die Patientin mehrere Stunden schlummerte und sich gestärkt fühlte, obwohl der Schmerz im Halse, der brennende Durst, die unbeschreibliche Mattigkeit in allen Gliedern, sowie die krampfartige Lähmung der Schenkel noch sehr schmerzlich waren. Endlich nach öfterem Trinken von Schleimsuppe sei kein Erbrechen mehr, sondern ein anhaltender Schlummer eingetreten, der die ganze Nacht gedauert habe. Am anderen Morgen sei der Puls normal gewesen, das leichenblasse Aussehen sei der gewöhnlichen Gesichtsfarbe gewichen, die Uebelkeit verschwunden, aber noch grosse Müdigkeit vorhanden gewesen. Der krampfartige, beschwerliche Zustand der Schenkel sei nur sehr langsam gewichen, das sehr erschwerte Gehen erst nach Verlauf von 10 Tagen wieder normal geworden.

Der Arzt und die Kranke waren überzeugt, dass diese dem Tode nahe gewesen sei. Da die Frau trotzdem nicht klagbar gegen den Pfuscher werden wollte, ersuchte ich sie, dass sie diesen zu

mir schicke, um ihn zu inquiriren und sein unentschuldbares und sträfliches Vorgehen ernstlich zu tadeln. Als er kam, sagte ich ihm im Einverständnisse mit dem Arzte, dieser werde die Anzeige des Falles bei der Behörde machen, wenn er nicht die volle Wahrheit sage, wie er den schlimmen Trank bereitet habe, und wenn er nicht gelobe, dass er niemals einen solchen mehr abgeben werde. Er möge bedenken, dass der Fall nahe daran war, tödtlich zu verlaufen. Der Mann war kleinlaut und gestand nun die Zubereitung ein, wie ich sie Eingangs angegeben habe. Er habe bei dem Materialisten H. um 3 Xr. Sennesblätter und um 3 Xr. gestossenes Doppelsalz gekauft, die Sennesblätter mit $^3/_4$ Schoppen Wasser gekocht, durchgeseiht und die heisse Brühe auf das vorher in das Glas geschüttete Doppelsalz gegossen.[1] In der Meinung, das Salz sei das Beste an seiner „Laxier", habe er der Frau allerdings gerathen, vor dem Einnehmen die Laxier jedesmal gut umzuschütteln. Die Frau müsse das gar zu pünktlich gethan haben: denn er habe schon öfters „die Laxier" Personen gegeben, welche sie immer als eine äusserst „kräftige Laxier" geschildert hätten, wie sie nie eine vom Doctor verschrieben erhielten. In Zukunft, verspreche er bei seinem Seelenheile, werde er sich mit dieser Sache, deren Gefährlichkeit er nicht gekannt habe, gewiss nicht mehr abgeben.

Um genau zu erfahren, wie viel Sennesblätter und Kali sulfuricum er gegeben habe, trug ich ihm auf, mir je um 3 Kreuzer von beiden Mitteln bei seinem Materialisten H. zu holen. Er brachte schwach 3 Drachmen Folia Sennae indica und 6 Drachmen pulverisirtes Kali sulfuricum.

Der ganze Vorfall machte auf mich den Eindruck, als ob die scharfe mechanische Einwirkung der Krystalle des schwefelsauren Kali einen Theil der Schuld der üblen Wirkung trügen. Um recht viel von dem Salze aufzulösen, warf der Mann das fein pulverisirte Salz in das heisse Decoct. Jenes mag sich sofort zum grössten Theile gelöst haben, aber es schied sich beim Erkalten in groben rhombischen und sechsseitigen, schärflichen Säulen aus, deren ich mehrere im geleerten Glase noch vorfand. Das mir vom Pfuscher

---

1) Der Ehrenmann hatte von der Frau, wie ich von derselben erfuhr, als sie mir nach ihrer Genesung einen Dankbesuch machte, für seine Auslagen von 6 Kreuzern, (18 Pf.) die Bezahlung von 48 Kreuzern (M. 1. 37 Pf.) verlangt und erhalten! Pro studio et labore! à la Richard Brandt.

überbrachte schwefelsaure Kali dagegen war ein feines Pulver. Die groben Krystalle mögen sich theilweise am Schlunde angehängt und so das Brennen dort erzeugt haben.

Die zu grosse Gabe von 22,5 g. des energisch wirkenden Kalisalzes, welches ja krystallwasserfrei ist, hat aber offenbar die Vergiftungserscheinungen hervorgebracht, unter denen am meisten die sofort eingetretene und unter den Symptomen am längsten gebliebene krampfartige Lähmung der Schenkel auffällt.

Es ist bekannt, dass das schwefelsaure Kali besonders auf die weibliche Sexualsphäre wirkt, und ich habe sehr oft ärztlich verordnete Infusa von 150 g. aus 10,0 flores Millefolii mit 10 bis 15 g. Kali sulfuric. für Wöchnerinnen anzufertigen gehabt. Schon von jeher und lange vor diesem hier geschilderten Falle hatte ich mir zur Regel gemacht, auf das fein pulverisirte schwefelsaure Kali das vollkommen erkaltete Infusum zu giessen und giessen zu lassen. Mir schien diese Dosis von 10 bis 15 g., ohne dass ich dafür einen positiven Beweis hatte, stets zu gross, und niemals ermahnte ich, wie ich es bei Schüttelmixturen sonst zu thun pflege, die Abholenden, dass sie die Arznei schütteln sollen. So mag wohl stets ein grosser Theil des schwefelsauren Kali im Glase geblieben und nicht in den Magen gekommen und dadurch die üble Erfahrung stets fern geblieben sein, welche der oben berichtete Fall constatirt hat.

Aerzten, denen ich so nahe stand, dass sie mir dies nicht übel auslegten, habe ich seit jener Erfahrung gerathen, dass sie auf 150,0 g. Infusum sich mit 5,0 bis höchstens 10,0 g. begnügen und stets ordiniren möchten, das pulverisirte Salz sei dem Infuso penitus refrigerato zuzusetzen. Dieser Rath dürfte allgemeine Beachtung finden!

B. Monatsbericht.

Einen Indicator, welcher den neutralen Endpunkt der Titration bei der Alkalimetrie und Acidimetrie direct anzeigt, erhält man nach A. Gawalovski durch Mischen alkoholischer Lösungen von Phenolphtaleïn und Dimethyl-Anilin-Orange (sogen. Methylorange).

Dieser Indicator wird durch einen Tropfen Normalalkali (im Ueberschuss zugesetzt) tief roth, durch einen Tropfen Normalsäure

(ebenfalls im Ueberschuss) rosenroth tingirt, ist aber der Neutralitätspunkt getroffen, so erscheint die mit dem Indicator tingirte Flüssigkeit hellcitronengelb. Die Farbenübergänge bedürfen immer 4 bis 5 Secunden Zeit; die gemischte Farbstofflösung bleibt mindestens 5 Tage vollkommen empfindlich. Zur Controle der Normallösungen erscheint dieser Indicator sehr brauchbar. *(Zeitschr. f. anal. Chem. XXII. 397.)* *G. H.*

Reinigung des Schwefelwasserstoffgases für gerichtlich-chemische Analysen. — Da öfters auch die als „arsenfrei" und „absolut arsenfrei" bezeichneten Sorten Schwefeleisen ein arsenhaltiges H^2S-gas geben, so ist unbedingt erfordlich, das für gerichlich-chemische Analysen dienende Gas zu reinigen. Durch Waschen mit Wasser allein wird nach den Versuchen von W. Lenz dem Gase sein Arsengehalt nicht vollständig entzogen, es gelingt dies aber, wenn man mit verdünnter Salzsäure wäschst.

Verf. wendet hierzu ein System von 4 Waschflaschen an, welche ins Viereck auf eine dicke Eisenplatte gestellt sind und während der Operation auf 60—70° C. erhitzt werden. Am besten enthält jede der Waschflaschen etwa 20 C.C. Flüssigkeit, die erste wird mit einer Mischung aus 1 Theil Salzsäure und 2 Theilen Wasser, die zweite mit einer solchen aus 1 Th. Säure und 4 Thln. Wasser, die dritte mit 1 Th. Säure und 8 Thln. Wasser, die vierte mit reinem Wasser beschickt. Die Verbindung der Waschflaschen wird am besten durch Glasröhren ohne Gummiverbindung (auf keinen Fall dürfen vulkanisirte Gummischläuche benutzt werden) hergestellt, auch werden nur Korke, aber keine Gummistopfen verwendet. Das so gewaschene H^2S-gas konnte stundenlang in warme verdünnte Salzsäure geleitet werden, ohne dass sich eine Färbung oder ein Niederschlag zeigte, während das aus denselben Materialien bereitete, aber nur mit Wasser gewaschene Gas schon nach halbstündigem Einleiten in dieselbe Salzsäure einen Niederschlag von Schwefelarsen erzeugte. *(Zeitschr. f. anal. Chem. XXII. 393.)* *G. H.*

Ueber Carnaubawachs. — Das Carnaubawachs, Palmenwachs, Carobewachs, von einer brasilianischen Palmenart (Copernica cerifera) stammend, wird in neuerer Zeit vielfach dazu verwendet, Fettkörpern, Ceresin, Paraffin, Wachs etc. gewisse Härte und einen eigenthümlichen Glanz zu ertheilen, sowie den Schmelzpunkt dieser Stoffe zu erhöhen.

E. Valenta hat in einer Reihe von Ceresinen und Paraffinen des Handels, welche sich durch hohen Schmelzpunkt und ziemliche Härte auszeichneten, Carnaubawachs vorgefunden.

Bei Gelegenheit der Untersuchung von sogenanntem New-wax, das in mehreren Sorten im Handel vorkommt und für die Zwecke der Sattler, Schuhmacher etc. verwendet wird und der Hauptmasse

nach (abgesehen von gewissen Farbmaterialien) aus Ceresin und Carnaubawachs besteht, wurden Versuche mit verschiedenen Gemischen von Fettkörpern mit Carnaubawachs angestellt und es ergaben sich in Bezug auf Schmelzpunkterhöhung der ersteren folgende Resultate:

Zu den Versuchen verwendete Stoffe		Schmelzpunkt Mittel aus je 5 Bestimmungen
Carnaubawachs		85,00° C.
Käufliche Stearinsäure .		58,50° -
Mineralwachs		72,10° -
Paraffin		60,13° -
Stearin	Carnaubawachs	
95	5	69,75° -
90	10	73,75° -
85	15	74,55° -
80	20	75,20° -
75	25	75,80° -
Mineralwachs		
95	5	79,10° -
90	10	80,56° -
85	15	81,60° -
80	20	82,53° -
75	25	82,95° -
Paraffin		
95	5	73,90° -
90	10	79,20° -
85	15	81,10° -
80	20	81,50° -
75	25	81,70° -

Wie aus diesen Versuchen deutlich zu entnehmen ist, wird der Schmelzpunkt der verwendeten Fettkörper auf einen Zusatz von nur 5 Proc. Carnaubawachs bedeutend erhöht, weitere gleich grosse Zusätze steigern denselben nur in immer geringer werdendem Maasse, so dass bei Zusatz der letzten 5 Proc. gegenüber der Wirkung der früheren Zusätze von je 5 Proc. Carnaubawachs der Schmelzpunkt am wenigsten erhöht worden ist. Die durch Zusammenschmelzen von Stearin, Paraffin, Ceresin, Wachs und ähnlichen Stoffen mit Carnaubawachs gewonnenen Mischungen zeigen selbst bei geringem Gehalte an letzterem nach dem Erstarren alle bedeutenderen Glanz und grössere Festigkeit als die erstgenannten Stoffe für sich.

Das verwendete Carnaubawachs war von gelbgrauer Farbe, spröde, ergab eine Dichte von 0,9983 bei 15° C. und hinterliess beim Einäschern 0,43 Proc. einer röthlich gefärbten, aus Eisenoxyd, Thonerde, Kalk, Kali, Kieselsäure und geringen Mengen Kohlen-

säure bestehenden Asche. 1 g. desselben bedarf zur Verseifung 94,5 bis 95 mg. Aetzkali; da Stearinsäure 197, ächtes Bienenwachs 100,4, Japanwachs 122, Paraffin und Ceresin 0 mg. Aetzkali auf 1 g. Substanz benöthigen, könnte diese Eigenschaft zur quantitativen Bestimmung von Carnaubawachs in Gemengen mit den genannten Stoffen dienen. *(Zeit. f. landw. Gew. durch Pharm. Centralh.)* *G. H.*

Extrahiren von Farbstoffen mittels Boraxlösung. — Wie der Farbstoff des Mutterkorns, so lassen sich nach den Untersuchungen von R. Palm auch noch verschiedene andere Farbstoffe durch Boraxlösung ausziehen.

1) Ausscheidung von Alizarin und Purpurin aus Garancin. Garancin wird mit kalt gesättigter Boraxlösung so lange erwärmt, bis die Flüssigkeit tief blutroth geworden ist; das Filtrat wird mit Schwefelsäure vollständig ausgefällt und der erhaltene dunkelviolettbraune Niederschlag mit concentrirter Alaunlösung anhaltend gekocht. Aus der filtrirten Lösung scheidet sich beim Erkalten Alizarin und aus der von diesem abfiltrirten Flüssigkeit auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure Purpurin aus, beide in amorphem Zustande.

2) Ausscheidung von Santalin aus Sandelholz. Das gepulverte Holz wird zuerst mit Wasser ausgekocht, um die Gerbsäuren zu entfernen, dann zur Extrahirung des Farbstoffs mit Boraxlösung erwärmt. Die filtrirte Flüssigkeit wird mit Schwefelsäure versetzt, der erhaltene rothe Niederschlag auf einem Filter gesammelt und in kochendem Weingeist gelöst. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Santalin als rothes krystallinisches Pulver aus.

3) Ausscheidung eines Farbstoffes aus Cochenille. Cochenille giebt mit Boraxlösung in der Wärme eine tief dunkel violettrothe Flüssigkeit, aus der Schwefelsäure einen dunkel violetten Niederschlag ausfällt, der beim Trocknen harzartig zusammenballt. Dieser Farbstoff ist nicht identisch mit dem Carmin, denn concentrirte Schwefelsäure wird durch denselben intensiv blau gefärbt, die blaue Lösung wird allmählich, schneller bei Zusatz von Wasser roth. *(Zeitschr. f. anal. Chem. XXII. 323.)* *G. H.*

Ueber den chemischen Charakter des violetten Farbstoffs im Mutterkorn, sowie dessen Nachweis im Mehle. — R. Palm hat das chemische Verhalten des in dem Mutterkorn enthaltenen und durch Wasser, wie auch durch 20 — 50 % Weingeist vollständig ausziehbaren violetten Farbstoffs gegen verschiedene Reagentien geprüft; die wichtigsten Reactionen sind folgende:

Die wässrige und auch die schwach spirituöse Lösung des violetten Farbstoffs erzeugen mit Kalk- und Barytwasser Niederschläge; die Flüssigkeit wird dabei vollständig entfärbt. Bleiacetat giebt mit dem Farbstoff einen rein schieferblauen Niederschlag, der durch

concentrirte Schwefelsäure schön rosenroth wird, während die Flüssigkeit farblos erscheint. Oxalsäure entfärbt den Bleiniederschlag, eine röthliche Flüssigkeit bildend.

Dem Bleiniederschlage lässt sich durch Ammon kein Farbstoff entziehen, dagegen vollständig durch kalt gesättigte Boraxlösung, die sich dabei schön violett färbt. Kaliumchromat giebt mit der wässrigen oder schwach ammoniakalischen Lösung des Farbstoffs eine dunkelkirschrothe Flüssigkeit, in der auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure ein braunrother Niederschlag entsteht. Wässrige Boraxlösung nimmt in der Wärme den violetten Farbstoff des Mutterkorns vollständig auf, durch Schwefel- und Essigsäure wird derselbe unverändert in dunkelvioletten Flocken wieder ausgefällt. Concentrirte Ammonlösung wirkt, besonders beim Erwärmen, zersetzend auf den Farbstoff ein.

Auf Grund dieser Resultate giebt der Verf. eine neue Untersuchungsmethode zum Nachweis von Mutterkorn im Mehle an. Das zu untersuchende, vollständig trockne Mehl wird mit dem 10- bis 15fachen Gewichte Spiritus von 35 bis 40 Proc. dem einige Tropfen Ammon zugemischt worden sind, bei mässiger Temperatur (30 bis 40° C.) vollständig extrahirt.

Die durch sorgfältiges Abpressen erhaltene, filtrirte Flüssigkeit wird mit Bleiessig bis zur vollständigen Fällung versetzt, der erhaltene Niederschlag auf einem Filter gesammelt, zwischen Fliesspapier abgepresst und der noch feuchte Rückstand mit kalt gesättigter Boraxlösung digerirt, wobei man auch gelindes Erwärmen anwenden kann. Längere Einwirkung stärkerer Hitzegrade bewirkt eine theilweise Zersetzung des Farbstoffes durch den Borax. War Mutterkorn dem Mehle beigemischt, so ist in diesem Falle der violette Farbstoff desselben gänzlich in den Bleiniederschlag hineingegangen und letzterem von der Boraxlösung entzogen worden, welche dabei eine charakteristische violette Färbung angenommen hat. Dass nun wirklich dieser Farbstoff in der Boraxlösung vorhanden ist, bezeugt die Thatsache, dass ein Zusatz von concentrirter Schwefelsäure zu derselben den Farbstoff wieder in dunkelvioletten Flocken fallen lässt.

Nach dieser Methode sollen sich noch 0,05 Procent Mutterkorn mit Bestimmtheit im Mehle erkennen lassen. Zum Nachweise von Mutterkorn im Brode eignet sich das angegebene Verfahren aber nicht, da vermuthlich bei der Temperatur des Backens der Farbstoff völlig zerstört wird. *(Zeitschr. f. anal. Chem. XXII. 319.)* *G. H.*

Verfälschtes Nelkenöl. — H. Beckurts untersuchte ein verdächtiges Nelkenöl, welches eine gelbliche Farbe und einen nur schwach aromatischen Geschmack hatte, im Geruche aber nur wenig von ächtem Nelkenöl verschieden war. Das spec. Gewicht betrug 1,03 statt 1,041 bis 1,060, welches die Pharmacopöe verlangt; ein an der inneren Wand eines Glasgefässes ausgebreiteter Tropfen

des Oels nahm durch Einwirkung von Bromdampf nicht eine blaue oder violette, sondern eine schwarze Farbe an, und ein anderer Tropfen des Oels, in 4 g. Weingeist gelöst, wurde durch verdünnte Eisenchloridlösung nicht blau, sondern grün gefärbt.

Bei weiterer Prüfung des fraglichen Oeles — Destillation desselben aus dem Wasserbade, wobei ein farbloses Destillat von angenehmem, an Fruchtäther erinnernden Geruch erhalten wurde, Behandeln des Destillationsrückstandes mit Kalilauge, um das Eugenol zu gewinnen u. s. w. — erwies sich dasselbe als ein Gemisch von reinem Nelkenöl, Ameisensäurepropyläther und einem von Eugenol verschiedenen minderwerthigen Phenole. *(Pharm. Centralh. XXIV. 377.)* G. H.

Einfacher und bequemer Nachweis von Eiweiss im Harn. — Die Brauchbarkeit einer Lösung von Kaliumquecksilberjodid als Reagens auf Eiweiss im angesäuerten Harn ist bekannt; etwas Neues ist es aber, dass man das Kaliumquecksilberjodid benutzen kann, um den Aerzten ein Reagens in die Hand zu geben, von dem sie in der allereinfachsten Weise am Krankenbett selbst Gebrauch machen können.

E. Geissler erhielt einige aus England herstammende Streifchen Papier, welche zur Prüfung des Harns auf Eiweiss dienen sollten, zur Untersuchung und fand, dass ein Theil dieser Streifchen mit einer Lösung von Citronensäure, ein anderer Theil derselben mit einer Lösung von Kaliumquecksilberjodid getränkt und dann wieder getrocknet worden war. Man hat nichts weiter nöthig, als je eins dieser Streifchen in den zu untersuchenden Harn zu bringen und umzuschwenken, bei Anwesenheit von Eiweiss zeigt sich bald ein flockiger Niederschlag; da weder erhitzt zu werden braucht, noch filtrirt u. s. w., so kann die Probe in jedem beliebigen Gefässe vorgenommen werden.

Zur Herstellung der Papiere ist zu bemerken, dass die Kaliumquecksilberjodidlösung mit einem grossen Ueberschusse von Jodkalium (3—4mal so viel Jodkalium als Quecksilberchlorid) bereitet werden muss, damit das Reagens aus dem getrockneten Papiere rasch wieder in Lösung gehe und dass ein recht schönes, langfasriges Papier als Aufsaugemittel gewählt werde. *(Pharm. Centralh. XXIV. 431.)* G. H.

Reaction auf salpetrige Dämpfe, auf Spuren von Salpetersäure, von Chlor etc. Der Nachweis der Salpetrigsäure, Untersalpetersäure, Salpetersäure, überhaupt der sogenannten salpetrigen Dämpfe mittels concentrirter Schwefelsäure und concentrirter Ferrosulfatlösung ist wegen der Herstellung dieser Lösung umständlich und bei dunkelfarbigen Flüssigkeiten überhaupt nicht anwendbar. H. Hager hat diesen Nachweis in eine leicht auszuführende Reagirmethode abgeändert, die er die „Dütenprobe“ nennt.

In einen nicht über 12 cm. langen Reagircylinder giebt man 2 bis 4 ccm. der zu untersuchenden Flüssigkeit und wenn die Stickstoffsäuren nicht im freien Zustande vorhanden sind, 1 bis 2 ccm. concentrirte Schwefelsäure dazu. In die Oeffnung des Cylinders setzt man ein etwa 5 cm. langes, aus Filtrirpapier gedrehtes Dütchen, dessen Spitze man mit Kaliumjodidlösung oder mit der volumetrischen Stärkelösung (Zinkjodid-Stärkelösung) befeuchtet hat, so ein, dass die Düte den Cylinder schliesst und die Spitze der Düte in der Axe des Cylinders liegt. Erwärmt man nun die Flüssigkeit, so wird die mit Kaliumjodid genässte Dütenspitze braun bis schwarzbraun werden, je nach der Menge der freiwerdenden salpetrigen Gase, oder blau, wenn die Dütenspitze mit der Stärkelösung getränkt war.

Da Chlor in gleicher Weise wirkt, so kann diese Probe auch bei dem Chlorgasnachweis dienen, wie die Dütenmethode überhaupt bei Prüfung auf viele andere gasige Substanzen, wie Schwefelwasserstoff, Essigsäure, Jod, Brom u. s. w. angewendet werden kann, indem man die Spitze der Düte mit dem bezüglichen Reagens tränkt. *(Pharm. Centralh. XXIV, 389.)* *G. H.*

Zur Gehaltsbestimmung von käuflichem Jodkalium. — Die Genauigkeit der Personne-Kaspar'schen Methode der Gehaltsbestimmung von Jodkalium in wässriger Lösung mit Quecksilberchlorid (Archiv d. Pharm. Band 220, Seite 39) wird dadurch beeinträchtigt, dass schon 0,1 cc. der Titerflüssigkeit (Sublimatlösung) 0,7 Procent Jodkalium entspricht und dass die Resultate zu sehr von der Temperatur der Flüssigkeiten abhängen. Nächstdem fand Carles auch, dass in wässrigen Lösungen der Titer des Jodkaliums gegen Sublimatlösung mit der Verdünnung steigt und er schrieb deshalb vor, Jodkalium sowohl wie Sublimat in 17procentigem Weingeist zu lösen.

W. Lenz hat nach dieser modificirten Methode, bei verschieden grosser Verdünnung und unter genauer Beachtung der Temperatur, mehrfache Titrirungen ausgeführt und gefunden, dass die Methode doch nicht brauchbar ist, weil die Titrirung je nach der Verdünnung etwas wechselnde Zahlen giebt, vor allen Dingen aber, weil die Temperatur die Reaction in dem Masse beeinflusst, dass ein einziger Grad Temperaturdifferenz das zu erhaltende Resultat um 0,2 bis 0,57 Procent verändert. Ueberdies fallen die Resultate sämmtlich zu hoch aus. *(Zeitschr. f. annal. Chem. XXII, 391.)* *G. H.*

Die flüssige Kohlensäure und ihre Verwendung in der Industrie. — Wenn auch die Ueberführung der gasförmigen Kohlensäure in den flüssigen und festen Aggregatzustand allgemein bekannt, so wurde dieses Experiment bisher doch nur in wenigen Laboratorien ausgeführt und die flüssige Kohlensäure als seltenes

Laboratoriumpräparat angesehen. An eine Verwendung desselben zu technischen Zwecken konnte so lange nicht gedacht werden, als die der Darstellung entgegenstehenden Schwierigkeiten nicht gehoben waren. Dieses ist nun geschehen und die Firma Kuhnheim & Co. in Berlin fabricirt flüssige Kohlensäure fabrikmässig und versendet selbe in schmiedeeisernen Flaschen à 10 Liter ca .8 Kil. Inhalt. Eine in Berlin unter oben angegebenem Titel bei A. Hermann gedruckte Broschüre bespricht nun die verschiedenen Industrien, in denen sie bereits mit Erfolg Verwendung gefunden, wie dieses die beigegebenen Zeugnisse von namhaften Sachverständigen bestätigen. Die Wirkung der flüssigen Gase beruht namentlich auf nachstehenden Eigenschaften: 1. Nehmen sie in dem verdichteten Zustande einen ausserordentlich kleinen Raum ein und können aus den betreffenden Fabriken bezogen und leicht den Verbrauchsstellen zugeführt werden. Eine Fl. von 10 Liter Inhalt repräsentirt 4000 Liter kohlensaures Gas von gewöhnlicher Dichtigkeit. 2. Im flüssigen Gase ist ein bedeutendes Quantum von Kraft aufgespeichert, das an beliebiger Stelle willkürlich — durch einfaches Drehen eines Ventiles — zur Verrichtung mechanischer Arbeit benutzt werden kann, da das Gas mit dem gleichen Druck aus der Oeffnung desselben ausströmt, den es auf die Wände der Flasche ausübt. 3. Bindet das Gas bei dem Uebergange aus dem flüssigen Zustande in den luftförmigen bedeutende Wärmemengen und erzeugt somit hohe Kältegrade. Von allen diesen Eigenschaften hat die Technik bereits Gebrauch gemacht, wie dies in der gedachten Broschüre eingehender hervorgehoben ist. Das grösste und allgemeinste Interesse dürfte unstreitig die von Dr. Raydt vorgeschlagene und bereits in einer grossen Zahl von Restaurationen und Bierkellern mit dem besten Erfolge durchgeführte Hebung des Bieres beanspruchen. Wenn es in den berechtigten Wünschen des consumirenden Publikums liegt, dass der Wirth das Bier mindestens eben so gut verschenkt, wie ihm dasselbe vom Brauer geliefert wird, so hat sich herausgestellt, dass diesem Verlangen die gewöhnlichen Bierdruckapparate mit Hülfe atmosphärischer Luft nicht entsprechen und dass dies in den meisten Fällen auch nicht beim Verzapfen direct vom Fass der Fall. Selbst reine Luft wirkt schädigend auf das Bier, insofern sie die Kohlensäure verdrängt und die Bildung von Säure begünstigt, die durch den Apparat zugeführte ist aber meist mit Staubtheilchen, Pilzsporen, menschlichen Ausathmungsproducten, Tabaksrauch etc. inficirt und muss dann auf die Qualität des Bieres gesundheitsschädlich wirken und dass trotz aller polizeilichen Controle bezüglich der Reinhaltung derartiger Apparate Missstände vorkommen können, hat sich bestätigt. Wenn aber die bei diesem Verfahren benutzte Luft doch durch geeignete Vorkehrungen gereinigt werden kann, ist dies beim Verzapfen vom Fass schwer zu ermöglichen; ist die freie Kohlensäure entwichen, so tritt die Luft des Schanklokals an ihre Stelle, das

Bier schmeckt schliesslich fade und schaal und zu bedauren der, welcher etwa zeitig beim Frühschoppen erscheint und mit der Neige vom Abend beglückt wird.

Die Königliche wissenschaftliche Deputation für Medicinalwesen hat sich äusserst günstig über das System Raydt-Kuhnheim ausgesprochen; ebenso wird dasselbe auch von Sachverständigen günstig beurtheilt und dessen Einführung empfohlen. Auf Seite 8—12 der Broschüre ist das Verfahren näher erörtert und durch Zeichnungen erklärt.

Eine weitere Verwendung findet die flüssige Kohlensäure bereits bei der Fabrikation kohlensaurer Getränke und künstlicher Mineralwässer. In erster Reihe muss auch hier die völlige Reinheit des Gases hervorgehoben werden, die namentlich in Anstalten von kleinem Betriebe viel zu wünschen übrig lässt. Meist enthält die zur Imprägnirung verwendete eine erhebliche Menge atmosphärischer Luft, die beim Oeffnen der Flasche zwar mit grossem Geräusch entweicht, aber zugleich einen grossen Theil der Kohlensäure mit fortreisst. Welcher Vortheil darin bei Herstellung von Eisenwässern liegt, ist jedem Sachverständigen klar. Ein weiterer Vorzug bei diesem Verfahren beruht auf der durch die Expansion bewirkten Abkühlung und leichteren Imprägnirung. Die complicirten Entwickelungs- und Waschgefässe fallen natürlich fort, ein Umstand, der bei der Circulation wesentlich ins Gewicht fällt. Mit bestem Erfolge ist ferner in den Kruppschen Fabriken die flüssige Kohlensäure zur Herstellung eines dichten Metallgusses benutzt und soll diese Methode des Pressens den Vorzug der Einfachheit und Sicherheit verdienen. Die Verwendung der Kohlensäure zu Feuerlöschzwecken mittelst der sogenannten tragbaren Extincteure ist seit Jahren bekannt, alle diese Apparate lassen in Bezug auf Sicherheit und Leichtigkeit der Behandlung aber viel zu wünschen übrig. Als viel leistungsfähiger wird der von der Maschinenfabrik „Deutschland" nach Patent Raydt empfohlen und Seite 18—21 näher beschrieben und durch Zeichnungen erklärt. In Berlin sind Flaschen mit flüssiger Kohlensäure auch bereits bei den Dampfspritzen angebracht und werden unter gleichzeitiger Dampfentwickelung in Thätigkeit gesetzt, bis dieser die zum Betriebe erforderliche Spannung erhalten hat. Schliesslich sei noch bemerkt, dass Versuche, die flüssige Kohlensäure zur Hebung (von Schiffskörpern etc.) zu benutzen, auf der kaiserlichen Werft zu Kiel vollständig gelungen sind. *B.*

Zur Lehre von den Fäulnissalkaloiden veröffentlicht A. Poehl einen interessanten Beitrag, eine Untersuchung über die Fäulniss des Roggenmehles unter Einwirkung von Mutterkorn.

Epidemien, die in Folge der Ernährung mit ungesundem Brote entstanden, sind längst bekannt, ebenso der enge Zusammenhang derselben mit dem Mutterkorn, wie schon die Namen der beiden

Krankheitsformen: Ergotismus convulsivus und Ergotismus gangraenosus anzeigen.

Da im Jahre 1881 für Russland von neuem die Gefahr des Ergotismus bestand, wurde eine Commission zur allseitigen Untersuchung der Mutterkornfrage eingesetzt, welche zu folgenden Resultaten kam:

1. Das Auftreten der Epidemie steht in keinem directen Verhältniss zum Gehalte des Mutterkorns im Mehle;

2. es ist bisher nicht gelungen, sämmtliche in verschiedenen Ergotismusepidemien beobachteten Erscheinungen auf experimentellem Wege an Thieren durch Einführung von Mutterkorn herbeizuführen;

3. die Ergotismusepidemien sind stets unter Umständen aufgetreten, welche eine Fäulniss des Korns bedingen mussten;

4. der faulende mutterkornhaltige Roggen wirkt offenbar nur in gewissen Stadien seiner Zersetzung giftig;

5. die verschiedenen Formen des Ergotismus können nicht erklärt werden durch die Quantität des eingeführten Mutterkorns oder durch die Dauer des Gebrauches.

Poehl, welcher Mitglied besagter Commission war, suchte die Erklärung auf chemischem Wege.

Reines Roggenmehl und auch mutterkornhaltiges wurde der Einwirkung von Feuchtigkeit ausgesetzt, wobei das mutterkornhaltige Mehl schneller in den Fäulnisszustand überging. Im letzteren Mehle konnten schon vor dem Auftreten des Fäulnissgeruches Ptomaïne nachgewiesen werden. Aus den weiteren Untersuchungen ergab sich, dass

1. Mutterkorn, wie auch Schimmelbildung unter gewissen Bedingungen peptische Wirkung auf die Eiweisskörper des Mehles ausüben und den Fäulnisszerfall derselben begünstigen und dass letzterer direct proportional der Peptonisation der Eiweisskörper des Mehles ist;

2. dass in den ersten Stadien der Fäulniss der Fäulnisszerfall der Eiweisskörper im Mutterkornmehl grösser ist, als im Mehl mit Schimmel oder im reinen Mehl.

Es geht aus Poehl's Untersuchung hervor, dass die Epidemie des Ergotismus durch Gebrauch von faulendem Mehl mit Mutterkorngehalt bedingt wird und dass der grösste Theil der bösartigen Erscheinungen dieser Krankheit den sich bildenden Fäulnissalkaloiden zuzuschreiben ist. *(Ber. d. d. Chem. Ges. 16, 1975.)* C. J.

Die Bestandtheile des galizischen Petroleums stellte Br. Lachowicz fest. Dasselbe enthält eine ganze Reihe von gesättigten Kohlenwasserstoffen und zwar ist diese Reihe der Sumpfgashomologen der Hauptbestandtheil des galizischen Petroleums. Dagegen enthält das galizische Petroleum die Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe nicht. Von aromatischen Kohlenwasserstoffen wurden 4 nachgewiesen, nämlich Benzol, Toluol, Isoxylol und Mesitylen.

Ausserdem enthält das galizische Petroleum gleich dem amerikanischen und kaukasischen noch die sogenannten Vreden'schen Kohlenwasserstoffe. Es wurde eine konstant bei 98—100° überdestillirende Flüssigkeit ausgeschieden, dieselbe bestand aus einem Heptan. *(Liebig's Ann. Chem. 200, 188.)* *C. J.*

Nachweis der freien Schwefelsäure neben schwefelsaurer Thonerde. — Es ist für den Papierfabrikanten von grosser Wichtigkeit, die Anwesenheit von freier H^2SO^4 zu constatiren. Dieselbe zerstört nicht nur das Ultramarin, sondern scheidet auch, wenn in nennenswerthen Quantitäten vorhanden, aus dem Leim feine Harztheilchen aus, die im Papier als durchsichtige Flecken erscheinen.

Oskar Müller's Versuche haben ergeben, dass unter allen bekannten Reactionen die der Methylorange nicht nur den sichersten Nachweis, sondern auch die quantitative Bestimmung der freien Schwefelsäure neben schwefelsaurer Thonerde gestattet.

Methylorange ist ausserordentlich empfindlich gegen freie Säure, wird aber durch reine neutrale schwefelsaure Thonerde nicht rosa, sondern nur orange gefärbt.

Zur quant. Bestimmung der freien Säure wurde dieselbe vom Aluminiumsulfat kalt mit Alkohol ausgezogen, der Auszug verdampft, mit H^2O aufgenommen und mit $^1/_{10}$ Normalätzkali und -Säure auf Rosa titrirt. *(Ber. d. d. chem. Ges. 16, 1991.)* *C. J.*

Zur Kenntniss des Cochenillefarbstoffes. — Liebermann und van Dorp erhielten durch Einwirkung von H^2SO^4 auf Carmin einen braunrothen Farbstoff, das Ruficoccin $C^{16}H^{10}O^6$. Dieses lieferte bei der Destillation mit Zinkstaub einen anthracenähnlichen Kohlenwasserstoff der Formel $C^{16}H^{12}$.

Es ist H. Fürth nunmehr gelungen, diesen Kohlenwasserstoff sowohl aus dem chinonartigen Derivate des Carmins, dem Coccinin, als auch aus dem Carmin selbst durch Behandlung mit Zinkstaub zu erhalten.

Das Coccinin $C^{14}H^{12}O^5$ entsteht beim Schmelzen von Carmin mit KHO. Bei der Destillation desselben mit Zinkstaub geht der Kohenwasserstoff über und erstarrt zu grünlichen Krystallblättchen, die durch Umkrystallisiren aus Aether, Alkohol und Benzol und schliesslich durch Sublimation gereinigt werden.

Acetylverbindung des Coccinins. Durch zweistündige Einwirkung von Acetylchlorid auf Coccinin im geschlossenen Rohre bei 100° entsteht ein Acetylproduct, das aus heissem Alkohol in gelben Kryställchen sich ausscheidet, die durch wiederholte Krystallisation mit Hülfe von etwas Thierkohle gereinigt werden können, von der Formel $C^{14}H^7(C^2H^3O^2)5$. Der Kohlenwasserstoff $C^{16}H^{12}$ kann auch direct aus Carmin erhalten werden, indem man dieses

mit der 5—10fachen Menge Zinkstaub destillirt. *(Ber. d. d. chem. Ges. 16, 2169.)* *C. J.*

Bildung von Methylenblau als Reaction auf Schwefelwasserstoff. — Versetzt man eine saure Lösung von p-Amidodimethylanilin mit H^2S und Eisenchlorid, so bildet sich Methylenblau.

Diese Bildung ist nach Emil Fischer die empfindlichste und namentlich die sicherste Reaction zum Nachweise von H^2S in neutraler oder saurer wässriger Lösung. 1 C.C. destillirtes Wasser, welches 0,00009 g. H^2S enthielt, wurde mit 20 C.C. starker Salzsäure und einigen Körnchen schwefelsaurem p-Amidodimethylanilin (etwa 0,5 mg.) und 2 Tropfen einer verdünnten Ferrichloridlösung versetzt. Nach einigen Minuten begann die Farbstoffbildung und erreichte nach etwa $^1/_2$ Stunde ihr Maximum. Die Flüssigkeit hatte eine starke, reinblaue Farbe angenommen und behielt dieselbe tagelang. Selbst bei 0,0000182 g. H^2S im Liter H^2O zeigte sich noch deutliche Reaction, während Bleiacetat und Nitroprussidnatrium absolut nicht mehr reagirten. *(Ber. d. d. chem. Ges. 16, 2234.)* *C. J.*

Ueber die Volumenänderung bei der Mischung von Salzlösungen. — J. Nicol experimentirte mit Lösungen in molecularen Verhältnissen, von denen nach spec. Gewichtsbestimmung gleiche Volume (das zehnfache des spec. Gew. in Grammen) mit einander gemischt wurden.

1) Mischung von Lösungen mit demselben Metall oder demselben Salzradikal, in welchen also keine Doppelzersetzung möglich ist.

2) Mischung solcher Lösungen, die verschiedene Metalle und Salzradikale enthalten, in welchen also Doppelzersetzung möglich ist.

3) Solche Mischungen, bei denen sich Doppelsalze bilden können, wie bei $CuSO^4 + 5H^2O$ und K^2SO^4.

In allen der Untersuchung unterworfenen Fällen, ausgenommen bei $5NaCl + 5KNO^3$, wurde eine Volumenänderung beobachtet. Da, wo eine Doppelzersetzung nicht stattfindet, hat die Volumenänderung ihren Ursprung in den verschiedenen Affinitäten der Salze zum Wasser. *(Beibl. Ann. Phys. Chem. 7, 515.)* *C. J.*

Die Stärke und ihre Verwandlungen unter dem Einflusse anorganischer und organischer Säuren. — Einer sehr ausführlichen Arbeit F. Salomon's seien kurz die wichtigsten Daten entnommen.

Die Stärke. Salomon fand übereinstimmend mit Allihn, dass unter den Bedingungen, wie sie in der Regel bei der Analyse der Stärke gehandhabt werden, nur 95 Proc. der Stärke verzuckert werden. Schwefelsäure ist für die Verzuckerung der Stärke zu analytischen Zwecken unbrauchbar; es muss Salzsäure genommen werden, und zwar werden 2,5—3 g. bei **120°** getrockneter Stärke in

einem Kolben mit 200 C.C. H^2O und 20 C.C. HCl von 1,125 spec. Gewicht 3 Stunden lang am Rückflusskühler im Wasserbade erhitzt.

Die Dextrose. Die Dextrose wird absolut genau nach Allihn'scher Methode bestimmt, wenn die Lösungen auf nahezu 1 Proc. verdünnt sind. Reine Dextrose löst sich leicht in Wasser und verdünntem Alkohol, wässerige Jodlösung bringt in der Dextroselösung keine wesentliche Veränderung hervor.

Die Maltose ist in kaltem und heissem Wasser sehr leicht löslich, verhält sich wie eine wirkliche Zuckerart und hat im lufttrocknen Zustande die Zusammensetzung $C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O$. Bei 100^0 verliert sie das Molekül Wasser. Die wässerige Lösung derselben giebt mit Jodlösung keine Färbung.

Lösliche Stärke gewinnt man folgendermaassen: 100 g. Kartoffelstärke werden mit 5 g. H^2SO^4 und 1 l. H^2O angerührt, und diese Flüssigkeit dann $2^1/_2$ Stunden im Salzbade siedend erhalten. Die Lösung wird mit Baryumcarbonat gesättigt, filtrirt und etwas eingeengt, dann mit Alkohol gefällt, der Niederschlag in Wasser gelöst, abermals gefällt und dann nach nochmaliger Lösung zur Syrupconsistenz verdampft. Nach dem Erkalten scheidet sich ein weisses Pulver aus, welches durch zweimaliges Waschen mit viel kaltem Wasser, dann mit Alkohol und zuletzt mit Aether völlig rein erhalten wird. — Die reine „lösliche Stärke" ist in Wasser löslich, die Lösung wird durch Jod prachtvoll blau gefärbt.

Dextrin. Die Darstellung gelingt leicht mit verdünnter H^2SO^4, wenn dafür gesorgt wird, dass deren Einwirkung frühzeitig unterbrochen wird. Fehling'sche Lösung wird durch Dextrinlösung nicht reducirt. Es wird aus wässeriger Lösung durch Alkohol ausgefällt.

Die durch Einwirkung von verdünnter H^2SO^4 auf Stärke gebildeten Körper sind der Reihenfolge nach: lösliche Stärke, Dextrin, Dextrose. Die Verzuckerung der Stärke durch organische Säuren verläuft genau in demselben Sinne, wie durch anorganische Säuren. *(Journ. prakt. Chem. 28, 82.)* *C. J.*

Ueber Maltose. — Nach A. Herzfeld stellt man die Maltose am besten auf folgende Weise dar. 1 kg. Kartoffelstärke wird in der üblichen Weise verkleistert, auf ein Volumen von circa 10 l. gebracht und mit Malzaufguss versetzt. Den Malzaufguss bereitet man, indem man 200 g. gemahlenes Darrmalz mit 1 l. Wasser von $30—40^0$ einige Zeit digerirt und dann abfiltrirt.

Zur Verzuckerung wird die Maische mindestens eine Stunde lang auf einer Temperatur von $57—60^0$ erhalten, darauf filtrirt und auf ein Volumen von 2—3 l. eingedampft. Der so erhaltene dünne Syrup wird mit soviel starkem Alkohol versetzt, dass 50—60procentiger Weingeist entsteht, kräftig geschüttelt und über Nacht stehen gelassen. Hierbei scheidet sich der grösste Theil des Dextrins

als Syrup ab, von dem man den Alkohol mit einem Heber abzieht. Nun wird der Alkohol abdestillirt, der Rückstand bis zur Syrupconsistenz eingedampft. Dieser Syrup wird wiederholt mit 80 % Alkohol in Quantitäten von je 2 l. kochend extrahirt.

Es scheidet sich nun noch ein Theil Dextrin aus, man hebert wieder ab und dampft den Destillationsrückstand bis zur Syrupconsistenz ein; nach einigen Tagen beginnt die Krystallisation der Maltose. *(Liebig's Ann. Chem. 200, 206.)* C. J.

Indicatoren für Alkalimetrie. — J. Wielandt hat eine Reihe von Indicatoren hinsichtlich ihrer Empfindlichkeit geprüft; die Empfindlichkeitsangaben bedeuten die Anzahl von Cubikcentimetern Hundertstel Normalalkali oder Säure, welche zur Erzielung des Uebergangs in ca. 50 C.C. Flüssigkeit nöthig sind.

Name.	Uebergang bei Titrirung von Alkali mit Säure.	Empfindlichkeit gegen	
		Säure.	Alkali.
I. Gegen CO^2 unempfindlich.			
Aethylorange	orange in rosa	0,3 – 0,5	—
Methylorange	gelb in orange	0,3 — 0,5	—
Phenacetolin	gelb in rosa	0,8 — 1,0	—
Alizarinsulfosaures Natrium	bei KOH v. roth in orange bei Na^2CO^3 v. roth in gelb	0,1	0,6
Cochenille	blauroth in gelbroth	—	0,3
Tropaeolin	gelb in orange	wenig em-	pfindlich
Fluoresceïn	verliert die Fluorescenz		
II. Gegen CO^2 empfindlich.			
Nitrophenol	gelb in farblos	—	0,5
Phenolphtaleïn	blau in farblos	—	1,5 — 2,0
Flavescin	gelb in farblos	—	0,5 — 1,0
Alizarin	blauroth in gelb	0,3	—
Lackmus	blau in gelbroth	0,5	—
Pararosolsäure	roth in gelb	—	0,6
Eupikonsäure	blau in braunroth	—	0,9
Rosolsäure	blauroth in blau	—	0,6

Aethylorange ist der empfindlichste aller Indicatoren; Wielandt verwendet dasselbe in Lösung von 0,05 Proc., wovon 2 Tropfen zur Färbung von ca. 50 C.C. genügen. *(Ber. d. d. chem. Ges. 16, 1989.)* C. J.

Die Atomgewichtsbestimmung des Antimons hat bekanntlich seit Jahren eine Reihe von Chemikern beschäftigt. Der Kampf

geht hauptsächlich um die Zahlen (ppt) 120 und (ppt) 122, von denen die erstere von Schneider und Cooke, die zweite durch Dexter, Dumas und Dressler vertreten wird.

Bongartz hat in neuester Zeit die von Classen veröffentlichte Methode der Bestimmung von Schwefelmetallen durch Oxydation des Schwefelwasserstoffs mittelst Wasserstoffsuperoxyd verwandt, um das Atomgewicht des Antimons nochmals zu bestimmen. Es wurde reines met. Antimon in Schwefelantimon übergeführt und in diesem der Schwefel resp. die sich mit HCl entwickelnde Menge von H^2S nach der Classen'schen Methode bestimmt. Als Mittel aus 12 Bestimmungen erhielt Verf. das Atomgewicht 120, 193. *(Ber. d. d. chem. Ges. 16, 1942.)* *C. J.*

Ueber die Stellung des Thalliums in der chemischen Systematik. — Das Thallium, dessen Kenntniss noch viel zu wünschen übrig lässt, nimmt bis jetzt keine streng angewiesene Stellung in der chemischen Systematik ein. Die einen zählen es zu den Alkalien, die anderen führen es neben dem Blei auf.

J. Schramm weist auf die Fälle hin, in denen das Thallium neben den Alkalien aufgefunden wurde, z. B. Lepidolith aus Mähren und im Glimmer aus Zinnwald nebst Caesium und Rubidium; A. Cossa fand in den Alaunen der Insel Vulcano eine verhältnissmässig grosse Menge Sulfat von Lithium, Rubidium, Caesium und Thallium; Böttger fand es ebenfalls nebst Caesium und Rubidium in den Mutterlaugesalzen der Salzsoole von Nauheim.

Schramm fand es jetzt auch im Carnallit und Sylvin von Kalusz in Galizien. Die ganz wasserhellen Sylvinkrystalle enthielten nur Spuren, aber doch unzweifelhaft nachweisbar, von Thallium. Ihre Analyse führte zu folgenden Resultaten:

Chlorkalium . .	99,250 %
Chlornatrium . .	0,594 -
Chlorcalcium . .	0,012 -
Calciumsulfat . .	0,143 -
Chlorthallium . .	Spuren
	99,999 %.

Nach diesem Vorkommen des Thalliums zusammen mit den Alkalien in den Glimmern, Alaunen, Salzsoolen und in obigen Mineralien liegt der Gedanke nahe, es zu den Alkalimetallen zu rechnen. Es geht zu dem an der Luft in Hydroxyd über, welches sehr leicht Kohlensäure aus der Luft aufnimmt und sich an der Oberfläche mit Nadeln von Thalliumcarbonat bedeckt. Dieses ist sehr leicht in Wasser löslich und verleiht demselben eine alkalische Reaction.

Ferner bildet es, ähnlich wie die Alkalien, mit den Metallen der alkalischen Erden Doppelsalze $Tl^2SO^4 + MgSO^4 + 6H^2O$, die

mit den entsprechenden Kalium- und Ammoniumsalzen isomorph sind. Endlich vertritt es das Alkalimetall in den Alaunen. *(Liebig's Ann. Chem. 219, 374.)* C. J.

Ueber ein viertes Monobromphenol. — Wir hatten schon früher Gelegenheit, die Leser des Archivs hinzuweisen auf die Arbeiten Fittica's, welcher ausser den von der Theorie vorgesehenen Nitrobenzoësäuren und Mononitrophenolen noch fernere dargestellt haben wollte. Auch der Zurückweisungen, die seine Arbeiten durch andere Chemiker erfuhren, ist mehrfach gedacht worden.

Fittica tritt nun neuerdings mit der Behauptung auf, ein viertes Monobrombenzol dargestellt zu haben, während die Kekulé'sche Benzolformel nur 3 isomere Monobromphenole denkbar erscheinen lässt.

Besagtes angeblich viertes Monobromphenol hat den gleichen Siedepunkt mit dem bereits bekannten p-Bromphenol, unterscheidet sich aber insofern von demselben, als es bei einer Temperatur von 10—12° noch nicht zum Erstarren zu bringen ist, während das p-Bromphenol ein fester, bei 64° schmelzender Körper ist.

Es bleibt abzuwarten, wie die zweifelsohne bald erfolgenden Controlarbeiten anderer Chemiker die Sache klarstellen. *(Journ. prakt. Chem. 28, 176.)* C. J.

Löslichkeit der Metalle der 4. und 5. Gruppe bei Gegenwart von jenen der 6. Gruppe in Schwefelalkalien. — Wie Ludw. Storch berichtet, ist Kupfer ausser in den Sulfoarsenaten und Sulfostannaten, was schon Wöhler beobachtete, auch noch in den Sulfowolframaten und Sulfovanadinaten, in geringer Menge in den Sulfoantimonaten löslich. Die Löslichkeit ist eine bedeutende, gleichviel ob man sich des Natrium- oder Ammoniumsalzes der Sulfosäuren bedient; dieselbe wird noch erhöht, wenn man die Kupferoxydulsalze an Stelle der Kupferoxydsalze setzt.

Aus einer grösseren Anzahl von Versuchen ergiebt sich, dass einige der Metalle, die aus ihren Lösungsmitteln durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium gefällt werden, eine ganz merkliche Löslichkeit in den Sulfosalzen zeigen. Dies gilt vor allem bezüglich des Eisens, Quecksilbers und Cadmiums. *(Ber. d. d. chem. Ges. 16. 2015.)* C. J.

Zur Fällbarkeit des Eisens durch Schwefelwasserstoff berichtet Ludw. Storch. — Versetzt man eine Lösung von Zinnchlorid oder Zinnchloridchlorammonium mit einem Ueberschusse eines Eisensalzes und leitet H^2S ein, so entsteht ein schmutzig gelber bis graugrüner Niederschlag, welcher letztere auf 100 Theile Zinn ca. 4 Theile Eisen enthält. Wird die Fällung mittelst allmählichen Zusatzes von Schwefelwasserstoffwasser vorgenommen, so bemerkt man deutlich, dass der anfängliche Niederschlag, so lange

noch nicht alles Zinn gefällt ist, rein gelb ist, je weiter man aber mit dem Zusatze des Fällungsmittels fortfährt, desto missfarbiger erscheint.

Nur grössere Mengen von Salzsäure können das Mitfallen von Eisen verhindern; man läuft aber dann Gefahr, nicht alles Zinn im Niederschlage zu haben. *(Ber. d. d. chem. Ges. 16, 2014.)* *C. J.*

Ein aldehydisches Oxydationsproduct der Terebene entdeckte H. Schiff.

Bei der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs auf Terpenthinöl bildet sich ein aldehydartiger, auch bei 160° nur wenig flüchtiger Körper. Zur Abscheidung desselben wurde Terpenthinöl zweimal mit je $^1/_4$ Volum mässig concentrirter Natriumbisulfitlösung ausgeschüttelt, die getrennte Sulfitlösung zur Entfernung suspendirten Oeles zweimal mit Aether ausgeschüttelt. Der Rückstand der Aetherlösung wurde zur Reinigung wieder in Natriumbisulfit gelöst und die ganze Operation ein zweites Mal durchgeführt.

So wurde eine dicke, gelbliche, ölige Flüssigkeit erhalten; dieselbe ist fast unlöslich in Wasser, hat einen entfernt an Cuminol erinnernden Geruch, wirkt auf ammoniakalische Silberlösung energisch reducirend und färbt selbst in sehr geringen Mengen fuchsinschweflige Säure tief blauviolett.

Da wenig Material vorlag, so konnte nur eine Elementaranalyse vorgenommen werden, welche auf die Formel $C^{10}H^{16}O^3$ hindeutet.

Nähere Untersuchung wird Prof. Schiff demnächst vornehmen. *(Ber. d. d. chem. Ges. 16, 2010.)* *C. J.*

Ueberführung von Sauerstoff und Stickstoff in tropfbarflüssigen und von Schwefelkohlenstoff und Alkohol in festen Aggregatzustand. — Wroblewski und Olszewski benutzten zu ihren Versuchen der Verflüssigung von Gasen einen neuen von Wroblewski construirten Apparat, der es ermöglicht, grössere Mengen von Gas wie bisher erhöhtem Druck bei sehr niedriger Temperatur auszusetzen. Bekanntlich empfahl Cailletet bereits vor Jahresfrist das Aethylen zur Erzeugung starker Kälte. Den Verf. gelang es, indem sie verflüssigtes Aethylen im luftleeren Raume sieden liessen, eine Temperatur zu erzielen, bei welcher sie Schwefelkohlenstoff und Alkohol zum Gefrieren brachten und Sauerstoff mit grosser Leichtigkeit flüssig wurde, was Cailletet in dem Grade nicht gelang; denn er erreichte nur die Verdichtung zu einem Nebel, der keine Trennungsfläche zwischen Gas und Flüssigkeit erkennen liess. Die niedrigste, auf obige Weise von den Verf. erlangte Temperatur, die sehr von dem Grade der erzeugten Luftleere abhängt, ist — 136° C. Zum Bestimmen der Temperaturen wurde ein Wasserstoffthermometer benutzt. Die entscheidende Temperatur für den Sauerstoff ist niedriger als die, bei welcher das Aethylen unter

gewöhnlichem Luftdruck siedet. Es erfolgt dies nicht, wie man bis jetzt annahm, bei —105° C., sondern zwischen —102° und 103° C. Aus einer Reihe von Versuchen führen die Verf. folgende Zahlen an, die zeigen, bei wie viel Atmosphären Druck der Sauerstoff anfängt flüssig zu werden.

Bei —131,6° C. und 26,4 Atmosphären.
„ —133,4° „ „ 24,8 „
„ —135,8° „ „ 22,5 „

Der flüssige Sauerstoff ist farblos und durchsichtig wie Kohlensäure. Es ist sehr beweglich und bildet einen vollkommen deutlichen Meniscus. Was den Schwefelkohlenstoff betrifft, so gefriert derselbe bei —116° C. und schmilzt bei —110° C. Der Alkohol wird gegen —129° C. zähflüssig wie Oel und erstarrt bei —130,5° C. zu einer weissen Masse.

Stickstoffgas wurde, wenn man es in einem Glasrohr einer Temperatur von —136° C. aussetzte und einem Druck von 150 Atmosphären unterwarf, noch nicht flüssig. Bei plötzlichem Nachlassen des Drucks zeigte sich jedoch in dem ganzen Rohre ein stürmisches Sieden. Dasselbe kann nur mit dem Sieden der flüssigen Kohlensäure in einem Natterer'schen Glasrohre verglichen werden, wenn man dieses Rohr in Wasser taucht, das ein wenig wärmer ist als die entscheidende Temperatur der Kohlensäure. Nimmt man dagegen das Nachlassen langsam vor und vermindert den Druck nicht unter 50 Atmosphären, so verflüssigt sich der Stickstoff vollständig, zeigt einen deutlich erkennbaren Meniscus und verdampft sehr rasch. Um ihn länger in diesem flüssigen Zustande erhalten zu können, müsste man über eine niedrigere Temperatur verfügen können, als sie die Verf. bis jetzt zu erlangen vermochten. Der flüssige Stickstoff ist farblos und durchsichtig, wie der Sauerstoff und die Kohlensäure. Unter gleichen Bedingungen gelang es auch Kohlenoxydgas zu verflüssigen. *(Jounal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome 8. pag. 51 et 52. Ac. des sc. 96, 1140 et 1225, 1883.)* *C. Kr.*

Untersuchungen über Phosphate. — Hautefeuille und Margottet berichten hierüber: Behandelt man die Metaphosphate mit geschmolzener Metaphosphorsäure und setzt in wachsendem Verhältnisse dreibasisches Silberphosphat zu, so erhält man in sehr schönen Krystallen, ausser den Pyrophosphaten und Orthophosphaten, auch noch Zwischenphosphate. Wendet man diese Methode beim Studium der Phosphate von Sesquioxyden an, so erhält man unter anderen Doppelsalze, die zugleich ein Sesquioxyd und Silberoxyd enthalten, in denen jedoch diese letztere Base leicht durch eine alkalische Base ersetzt werden kann. Man hat die Typen: $2M^2O^3, Ag^2O, 4P^2O^5$ und $2M^2O^3, 2Ag^2O, 5P^2O^5$, deren Darstellung fast immer die eines einfachen Phosphates begleitet. Aluminiummetaphosphat $AlPO^4$ krystallisirt in der geschmolzenen Metaphosphorsäure, der eine kleine

Menge dreibasisches Silberphosphat zugesetzt ist; die Krystalle sind frei von Silber. Wenn das dreibasische Silberphosphat sich in etwas beträchtlicher Menge in dem geschmolzenen Bade befindet, so erhält man mit dem Aluminiummetaphosphat doppeltstrahlenbrechende Krystalle, die sehr stark auf das polarisirte Licht einwirken. Sie bilden sich unter Ausschluss von Metaphosphat, wenn man 2 Theile Alaunerde einem aus 4,6 Theilen Metaphosphorsäure und 8 Theilen dreibasischem Silberphosphat bestehenden Bade zufügt. Die so erhaltenen Krystalle sind farblose, vollkommen durchsichtige gerade rhombische Prismen; ihre Zusammensetzung entspricht der Formel: $2\,Al^2O^3, Ag^2O, 4\,P^2O^5$. Dieses Doppelphosphat gehört zu den schönsten Körpern, die man auf trocknem Wege erhalten kann. Seine rasche Krystallisation rührt von seiner geringen Beständigkeit in der geschmolzenen Mischung her. Ein geringer Ueberschuss von Metaphosphorsäure lässt klinorhombische Krystalle von Aluminiumpyrophosphat $Al^2O^3, 2\,P^2O^5$ entstehen, die frei von Silber sind; dagegen verwandelt ein Ueberschuss von dreibasischem Silberphosphat die ursprünglichen Krystalle oder die der Pyrophosphate in spitzwinklige Octaëder, die der Formel $2\,Al^2O^3, 3\,P^2O^5$ entsprechen. Die Sesquioxyde von Eisen und Chrom geben, ebenso wie ihre amorphen Phosphate, gleichfalls zahlreiche krystallisirte Phosphate, wenn man sie mit passenden Gemengen von Metaphosphorsäure und Silberphosphat behandelt. Das Doppelphosphat von Eisen und Silber lässt sich in schönen orthorhombischen Krystallen erhalten, die das Licht stark brechen und hell rosa gefärbt sind. Das entsprechende Chromsalz erscheint in dunkel smaragdgrünen Krystallen. Das Phosphat des Uransesquioxydes giebt ebenfalls sehr schöne krystallisirte Verbindungen mit dem Silberphosphat und den Phosphaten einfachoxydirter Basen. *(Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome 8. pag. 49. Ac. des sc., 96, 1142, 1883.)* *C. Kr.*

Ueber Krystallisation von Körpern bei hohem Drucke. Jannettaz, Néel und Clermont stellten Versuche an, um die von Spring in den Annales de Chimie et de Physique kürzlich mitgetheilten Resultate wiederhervorzubringen. Sie benutzten hierbei einen Apparat, der es ihnen ermöglichte auf den Quadratcentimeter einen Druck von 10000 kg. auszuüben. Experimentirt wurde mit den Metallen: Antimon, Wismuth, Zink, Eisen, Zinn, Kupfer, Blei; der Legirung von Darcet (8 Bi, 5 Pb, 3 Sn); Blei- und Zinksulfid, Natrium- und Bleichlorid, Calomel, Quecksilberjodid, Magnesia, Thonerde, Kieselerde, Kreide und Kupfersulfat. Alle diese Körper wurden, so fein als möglich gepulvert, einem Drucke bis zu 6000 und 8000 Atmosphären unterworfen. Hierbei vereinigten sie sich zu festen, jedoch nicht krystallisirten Massen. Ein grosser Theil von ihnen: Metalle, Thone, Graphit, Talk etc. nahm ein schieferartiges Gefüge an und erlangte die characteristischen, thermischen

Eigenschaften dieser Structur. *(Bulletin de la Société chimique de Paris. Tome 40. Nr. 2. pag. 51.)* *C. Kr.*

Verlängerte Anästhesie durch Stickoxydul bei normalem Druck. — P. Bert macht hierüber folgende Mittheilung: Lässt man reines Stickoxydul einathmen, so tritt etwa in einer Minute Anästhesie ein; aber es folgen ihr so bald Erstickungssymptome, dass man genöthigt ist sofort aufzuhören. Mischt man zu dem Stickoxydul Luft oder Sauerstoff in hinreichender Menge, um die Respiration zu unterhalten, so erfolgt keine Anästhesie und zeigen sich Nervenstörungen, die am Anfang des Jahrhunderts das Lustgas berühmt machten. Die Anästhesie kann also nur unter der Gefahr einer Erstickung erlangt werden. Die Verwendung von Stickoxydul scheint unglücklicherweise auf kurze Operationen: Zahnausziehen, Oeffnen von Geschwüren etc. beschränkt zu sein. Verf. zeigte, dass man diese Schwierigkeit vermeiden kann, indem man ein Gemenge aus Stickoxydul und Sauerstoff den Patienten unter ein wenig vermehrtem Druck einathmen lässt. Man führt so zu gleicher Zeit die zum Athmen nöthige Menge Sauerstoff und die zum Erlangen der Anästhesie erforderliche Stickoxydulmenge in das Blut ein. Leider ist dies Verfahren wegen seiner Einrichtungen sehr kostspielig. Verf. erzeugte daher zunächst bei Thieren mit reinem Stickoxydul während einer Minute Gefühllosigkeit, dann liess er 5 bis 6 Minuten lang ein Gemenge von Stickoxydul und Sauerstoff einathmen, die in etwa demselben Verhältniss gemischt waren, wie in der Luft Stickstoff und Sauerstoff und fuhr damit ununterbrochen fort, bis er völlige Gefühllosigkeit erreichte. Auf diese Weise konnte Verf. einen Hund $^1/_2$ Stunde lang gefühllos erhalten.

Verf. will nun noch durch weitere Versuche das beste Mischungsverhältniss zwischen Stickoxydul und Sauerstoff ermitteln. *(Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome 8. pag. 102. Ac. d. sc., 96, 1271, 1883.)* *C. Kr.*

Ueber ein neues Verfahren zur Erzeugung von Anästhesie durch Gemenge aus Luft und Chloroformdampf. — P. Bert untersuchte die Einwirkung solcher Gemenge auf Hunde und liess sie dieselben anhaltend unbestimmt lange einathmen. Ein Hund, der ein Gemenge aus 4 g. Chloroform verdampft in 100 Liter Luft einathmete, blieb während $9^1/_2$ Stunden immer empfindlich. Seine Temperatur erniedrigte sich auf 35°. (Verf. giebt das Resultat seiner Versuche immer für 100 Liter Luft an.) 6 g. Chloroform in diesen 100 l. Luft verdampft, bewirkten den Tod nach 7 Stunden bei einer Temperatur von 31°. Die Empfindlichkeit bestand während der ganzen Zeit, wenngleich gegen Ende beim Sinken der Temperatur abgeschwächt.

Mit 8 g. Chloroform wurde Unempfindlichkeit der Haut und selbst der Hornhaut des Auges erlangt, die jedoch sehr langsam und

erst nach einem Stadium von Erregung eintrat. Der Tod erfolgte nach 6 Stunden und die Temperatur sank auf 30°. Mit 10 g. Chloroform in 100 l. Luft ändert sich die Scene: die Gefühllosigkeit erscheint in einigen Minuten. Der Schlaf ist absolut ruhig und der Tod erfolgt in 2 bis $2^1/_2$ Stunden, ohne irgend eine Convulsion. Die Temperatur ist alsdann 35 bis 33°. Mit 12 g. Chloroformdampf erfolgt die Gefühllosigkeit noch früher ohne irgend eine Reaction. Der Tod erfolgt durchschnittlich in $1^1/_4$ Stunde bei einer Temperatur von 35°. Mit 14 oder 16 g. Chloroform erfolgt der Tod in $^3/_4$ Stunde bei einer Temperatur von 38°. Mit 18 oder 20 g. Chloroform in 100 l. Luft erfolgt der Tod in $^1/_2$ Stunde und mit 30 g. Chloroform in einigen Minuten.

Verf. fand bei diesen Versuchen: dass sowohl bei langsam, als bei rasch eintretendem Tode das Herz immer noch fortfuhr zu schlagen, nachdem die Athmungsbewegungen aufhörten. Selbst nach einer mehrere Stunden dauernden Anästhesie ging kein Chloroform in den Harn über. Bei schwachen Dosen kommt eine grosse Menge Chloroform in den Lungen in Umlauf, ohne eine andere wahrnehmbare Erscheinung, als Erniedrigung der Temperatur. Bei etwas stärkeren Dosen erfolgt der Tod langsam, bei grosser Erniedrigung der Temperatur; aber die Empfindlichkeit bleibt bestehen. Mit grösseren Dosen zeigt sich alsdann die Gefühllosigkeit deutlich: der Tod ist dann immer die Folge des continuirlichen Einathmens der chloroformhaltigen Gemenge. Je reicher diese Mischungen an Chloroform sind, um so rascher erfolgt der Tod und umsoweniger sinkt die Temperatur des Thieres. Bei dem Hunde erfolgt z. B. bei einer höheren Mischung von Chloroformdampf als aus 10 g. und 100 l. Luft die Gefühllosigkeit schnell, aber der Tod tritt zu rasch ein, so dass sein Drohen den Operateur beunruhigt. In einem niedrigeren Verhältniss dagegen erfolgt der Tod äusserst langsam, die Empfindlichkeit ist jedoch nur wenig vermindert.

Verf. suchte durch aufeinanderfolgende Anwendung beider Gemenge auf das Gefühl zu wirken, ohne das Leben zu gefährden. Er liess einen Hund das Gemenge von 12 g. Chloroform auf 100 l. Luft einathmen. Nach Verlauf einiger Minuten, wenn er gut eingeschlafen war, wurde ihm das Gemenge von 8 g. Chloroform auf 100 l. Luft gegeben. Dieses Gemenge, das, wenn man es gleich am Anfang gegeben hätte, das Thier nur sehr langsam und nach einer grossen Erregung anästhetisirt hätte, reicht hin, um die Einwirkung des Gemenges aus 12 g. Chloroform auf 100 l. Luft fortzusetzen. Und da es selbst erst nach langer Zeit tödtet, konnten so Thiere während mehr als 3 Stunden in gefühllosem Zustande erhalten werden, ohne eine Gefahr für ihr Leben, ohne merkliche Störung der Respiration und Circulation; die Temperatur allein war gesunken. Jene Mischungen, die in ihrer Wirkung auf den Menschen denjenigen entsprechen, welche die aus 8 und 12 g. Chloro-

form mit 100 l. Luft auf den Hund ausüben, sind vom Verf. noch nicht ermittelt.

Das Verfahren selbst hat viel Aehnlichkeit mit dem von den Chirurgen Sideration genannten, bei dem man den Patienten mit viel Chloroform rasch einschläfert und ihn dann durch sehr schwache Dosen in diesem Zustande der Gefühllosigkeit erhält. Doch hätte die Verwendung titrirter Gemenge sicher den Vortheil, das Verfahren in bestimmte Regeln zu bringen, während heute dessen Gelingen gänzlich von der Geschicklichkeit des Operirenden abhängt. Wenn nun auch dies Verfahren alle Gefahr zu beseitigen scheint, so bleiben doch natürlich die Beschwerden bestehen, die dem Chloroform selbst anhaften. Die erwachenden Thiere leiden unter dem gewöhnlichen Uebelbefinden. Die Superiorität des Stickoxyduls über alle anderen anästhetischen Mittel behauptet sich in allen Fällen. *(Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome 8. pag. 103. Ac. d. sc., 96, 1831, 1883.)* *C. Kr.*

Ueber die Verwendung von Aether und Chloroform zur Salicylsäurebestimmung im Wein. — Malenfant-Chartres bemerkt hierüber: dem in allen bis jetzt veröffentlichten qualitativen und quantitativen Bestimmungen der Salicylsäure in Flüssigkeiten immer zum Auflösen der Säure angewandten Aether sei Chloroform aus verschiedenen Gründen vorzuziehen. Besonders löst es die Salicylsäure vollständig auf und dann lässt sich sehr leicht damit arbeiten.

Verf. bringt bei einer Untersuchung von Wein auf Salicylsäure in ein Glas 50 C.C. des zu untersuchenden Weines und 20 C.C. reines Chloroform und schüttelt das Gemenge mässig in der Weise, dass das Chloroform nicht zu sehr emulsirt wird; dieses Gemenge wird in einen Trichter mit eingeschliffenem Stopfen gegossen und absetzen gelassen. Nach einigen Minuten hat sich die Flüssigkeit in 2 Schichten getrennt und das Chloroform den unteren Theil des Trichters eingenommen.

Verf. lässt davon etwa 10 C.C. in ein Probirglas abfliessen, fügt einen Tropfen officineller Eisenchloridlösung und einige C.C. destillirtes Wasser zu und schüttelt um. Enthielt die der Analyse unterworfene Flüssigkeit Salicylsäure, so erhält man in dem Wasser über dem Chloroform die charakteristische violette Färbung der wässrigen Lösungen dieser Säure. Wie man sieht, ist dies Verfahren sehr leicht auszuführen, sehr einfach und rasch, da man ohne Verdampfen des Chloroforms die violette Färbung erlangt, sodass eine Viertelstunde zur Ausführung der Analyse genügt. Ein besonderer Vorzug des Chloroforms dem Aether gegenüber ist der, dass es sich wegen seiner specifischen Schwere weniger leicht mit einer wässrigen oder schwach weingeistigen Flüssigkeit wie Wein mischt und sich leichter und rascher abscheidet als Aether.

Da Chloroform von der Weinschicht bedeckt bleibt, so kann man ruhig die vollständige Trennung der beiden Flüssigkeiten abwarten und hat hierbei nicht wie bei Aether Verdampfen, Absetzen an den Trichterwänden und dadurch veranlasste Waschungen zu fürchten. Mit Wein geschüttelt bildet Chloroform nicht so viel Schaum wie Aether und auch weniger leicht eine Emulsion.

Verf. hält es für vortheilhaft, den Wein zu untersuchen, ohne ihn vorher einzudampfen, da sonst sich ein so reichlicher Schaum bildet, dass die Chloroformabscheidung weniger leicht vollständig erfolgt. Zur quantitativen Bestimmung der Salicylsäure im Wein empfiehlt der Verf. das jetzt so beliebte colorimetrische Verfahren[1] als das einfachste. Will man dagegen den Salicylsäuregehalt durch Wiegen des durch Verdampfen des Aethers oder Chloroforms erhaltenen Rückstandes bestimmen, so setzt man sich Irrthümern aus, da die Weinsteinsäure in Aether nicht unlöslich ist und Chloroform beträchtliche Spuren von ihr auflöst, das Gewichtsresultat somit falsch ist. *(Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome 8. pag. 106.)* *C. Kr.*

Physiologische Wirkung von Veratrin. — Pécholier und Redier fanden bei neuerdings angestellten Versuchen: dass Veratrin auf die Haut und Schleimhäute örtlich reizend einwirkt, noch stärker aber auf die entblösste Lederhaut. Es erzeugt reichliche Erbrechungen und Entleerungen, übermässige Absonderung von Nasenschleim, Speichelfluss, gewöhnliche Harnausleerung, selten Schweiss.

Die Circulation wird anfangs, grösstentheils durch die Anstrengungen beim Erbrechen beschleunigt, verlangsamt sich jedoch dann und kann selbst bis zur Erschlaffung sinken. Das Blut erleidet eine Veränderung. Ein Sinken der Temperatur ist deutlich durch das Thermometer nachweisbar.

Das Muskelsystem ist zuerst mehr oder minder, je nach der Grösse der Dose, kurz erregt, augenscheinliche Muskelsteifigkeit tritt ein, zuletzt Entkräftung und Lähmung. Die Fähigkeit der Nerven, die Muskeln in Bewegung zu setzen, wird nicht beeinflusst; der Contact des veratrinhaltigen Blutes mit der Muskelfaser und nicht die Wirkung des Bewegungsnerves, afficirt durch das Veratrin, bestimmt die erste Erregung des Muskels. Dieser Körper wirkt trotz der Aussage Köllikers nicht direct auf das Mark. Der bereits mitgetheilten anfänglich örtlich reizenden Einwirkung auf die Empfindlichkeit folgt bald Gefühllosigkeit. Die Intelligenz bleibt erhalten. *(Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome 8. pag. 127. Ac. des sc., 96, 1165, 1883.)* *C. Kr.*

---

1) Vergl. Archiv der Pharmacie. Bd. 220. Seite 140.

Ueber das Inositharnen. — Dr. Cochot untersuchte den Zusammenhang des Inositharnens mit dem Wundstarrkrampf und kam zu folgenden Resultaten: Inosit findet sich niemals in normalem Harn. Aller Harn, in dem die chemischen Reagentien die Gegenwart von Inosit anzeigen, kann zu gleicher Zeit Eiweiss und Glycose enthalten; indessen sah man in einigen Fällen die Glycose vollständig im Harn eines Diabetikers verschwinden und momentan durch Inosit ersetzt und vice versa. Das Inositharnen ist indessen nicht eine Krankheit für sich; es ist ein Symptom, das im Verlaufe einer Bright'schen- oder einer Zuckerkrankheit sich zeigen kann. Jedesmal, sobald man Inosit in einem Harn findet, wird man es mit einem mit der Harnruhr oder der Albuminurie Behafteten zu thun haben. Das Inositharnen, das auf die Harnruhr folgen kann, bildet eine weitere Schwierigkeit für die Diagnostik der Zuckerkrankheit: denn Inosit lenkt die Polarisationsebene nicht ab und giebt mit Kali oder Fehling'scher Lösung nicht die charakteristische Reaction.

Man muss deshalb ein Inositharnen bei einem Kranken vermuthen, wenn sein Harn mit Fehling'scher Lösung erhitzt einen flockigen grünen Niederschlag giebt; jedoch nur eine vollständige qualitative Untersuchung kann Gewissheit geben. Ist einmal die Diagnose eines Inositharnens festgestellt, so weiss man, dass man es mit einem Diabetiker oder an Albuminurie Leidenden zu thun hat, weil alles Inositharnen Zuckerharnruhr oder Bright'sche Krankheit war, ist oder sein wird. Diese Thatsache ist sehr wesentlich in Anbetracht der Gefährlichkeit der Operationen und Wunden bei diesen Kranken. *(Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome 8. pag. 128. Journ. des conn. medic.)* *C. Kr.*

Aetherisches Oel aus den Wurzeln von Archangelica officinalis. — L. Naudin gewann es durch Destillation mit Wasserdampf und zwar als eine leicht bewegliche Flüssigkeit, von viel weniger feinem Angelicageruche, wie das aus den Samen gewonnene Oel.[1] Frisch destillirt farblos, wird es am Lichte gelb. Sein spec. Gewicht ist 0,875 bei 0°. Es absorbirt Sauerstoff und verharzt langsam, ohne sich merklich zu färben. Das Sieden allein schon polymerisirt das Oel. Um die in dem Oele enthaltenen Bestandtheile zu isoliren, musste der Verf. im luftleeren Raume und über Spuren von Natrium destilliren.

Man erhält alsdann bei der ersten Destillation 75 % einer sehr beweglichen Flüssigkeit, die farblos, unveränderlich und von schwachpfefferähnlichem Geruche ist, sie siedet bei 166°, besitzt die Zusammensetzung eines Isomeren des Terebentenes und bei 0° ein spec. Gewicht von 0,870. Dies Terebenten ist rechtsdrehend. Die abso-

---

1) Vergl. Archiv der Pharmacie. Bd. 220. Seite 381.

lute Ablenkung bei einer Dicke von 200 mm ist + 5° 39′. Während 30 Tagen in einer verschlossenen Röhre auf 100° erhitzt, färbt es sich schwach gelb, wird weniger beweglich und tritt sein Pfeffergeruch mehr hervor. Die absolute Ablenkung sinkt auf + 4° 1′. Bei diesen Temperaturbedingungen erscheint es wenig veränderlich. Bei 160° verliert dieser Kohlenwasserstoff in einigen Stunden seinen flüssigen Zustand, besonders in Gegenwart von Natrium. Dieses Terebenten liefert ein flüssiges Monochlorhydrat, ohne dass dabei eine Abscheidung von festem Monochlorhydrat stattfindet, selbst nach zweimonatlicher Darstellung oder nach einer Erniedrigung der Temperatur um — 20° während eines Tages.

Verf. schlägt vor, dieses Terebenten zum Unterschiede von seinem aus dem ätherischen Oele der Samen gewonnenen Isomeren β Terebangelen zu nennen und er schliesst, dass Angelicawurzelöl aus einem einzigen Kohlenwasserstoffe besteht, der in dem ätherischen Oele des Handels mit seinen verschiedenen Polymeren gemischt ist, welche nur durch die Einwirkung der Wärme während der Destillation der Wurzeln mit Wasserdampf sich bildeten. Die Menge dieser polymeren Körper steigt mit der Länge der Zeit. Ein 2 Jahre altes Oel verdichtete sich selbst in verschlossenem Gefässe, doch war dasselbe dem Einflusse des Lichtes ausgesetzt. *(Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome 8. pag. 145. Ac. d. sc., 96, 1153, 1882.)* *C. Kr.*

Veränderungen in der Erscheinung der Farben durch Einnehmen von Santonin. — Mari berichtet über Versuche, die er an seiner eignen Person anstellte. Er nahm jedesmal 40 Cg. Santonin ein und sah, dass die Erscheinung der Farben kurze Zeit darauf anfing sich zu ändern; die Veränderung war nach ½ Stunde vollständig und dauerte mehr als 12 Stunden. In Folge der Einnahme von Santonin erscheinen weisse oder sehr helle Flächen gelbgrün, dunkle Flächen und besonders die Schatten der Gegenstände färben sich mehr oder minder stark violett. Bei gefärbten Papieren beobachtete Mari, dass unter der Santoninwirkung roth purpurfarbig erscheint, gelb sehr blass, blau blass und grünlich, violett dunkler, orange blassroth, purpurroth dunkel und grün gelbgrau.

Mit Hülfe des Sonnenspectrums konnte Mari an der Stelle des Violetts einen blauen Schein beobachten, der sich im Blau fortsetzte; er sah das Roth wie im normalen Zustande, aber über das äusserste für gewöhnlich sichtbare Roth des Spectrums hinaus, unterschied er noch eine schwach erhellte Region. Mit den Drehscheiben erhielt er analoge Resultate, sowohl bei künstlichem, wie bei Sonnenlichte, ebenso studirte er die Contrasterscheinungen.

Mari bestimmte die Entfernung, in der er noch die verschiedenen Farben vor und nach der Einwirkung des Santonins unterscheiden konnte; hierbei benutzte er Kreise aus farbigem Papier von

constantem Durchmesser. Die Ordnung, in welcher man die verschiedenen Farben nach der Stufenfolge dieser Entfernung aufführen muss, ist folgende:

Auf hellem Grunde:

Das Auge in normalem Zustande.	Dasselbe Auge unter Einwirkung von Santonin
orange	orange
grün	grün
gelbgrün	gelbgrün
roth	roth
gelb	dunkelgrau
purpur	gelb
dunkelgrau	purpur
blau	blau
violett	violett

Auf dunklem Grunde:

Das Auge in normalem Zustande.	Dasselbe Auge unter Einwirkung von Santonin
orange	orange
grün	grün
roth	roth
gelb	purpur
gelbgrün	gelbgrün
purpur	dunkelgrau
dunkelgrau	violett
blau	gelb
violett	blau.

Nach einem früheren Versuche von Franceschi, kann man dem Santonin seine Wirkung auf das Sehen entziehen, wenn man es vor seinem Einnehmen dem Einflusse der Luft aussetzt d. h., wenn man es einnimmt, nachdem man es am Lichte hat gelb werden lassen. *(Journal des sciences médicales de Lille. Tome 5. No. 14. pag. 555. Revue gén. d'Ophthalmologie. Mai 1883.)* *C. Kr.*

Maisstigmata (Corn Silk) werden seit etwa einem Jahre von einigen Aerzten des Schuylkill County mit sehr guten Erfolgen gegen Blasencatarrh und ähnliche Krankheiten angewandt. Diese pharmaceutischen Präparate müssen nach Kennedy aus der frischen Substanz bereitet werden, denn Beobachtungen ergaben, dass mit Pulver oder andern Präparaten aus der getrockneten Droge behandelte Fälle sich erst besserten, als Tinctur aus den frischen oder grünen Stigmata angewandt wurde. Es ist rathsam, diese zu sammeln, bevor sie ihre Farbe ändern oder nur solche zu wählen, die grün oder grünlich gelb sind. In Anwendung sind Tinctur, Fluidextract und jetzt auch der Syrup, letzterer am besten aus dem Fluidextract bereitet, das nur äusserst wenig Alkohol enthält und in den Syrup überführt. Denn die Krankheiten, gegen welche dieses Mittel empfohlen wird, sind gewöhnlich entzündlichen Charakters und ver-

bieten dem Patienten Alkoholgebrauch in jeder Form, da er Reizungen bewirkt, weshalb Irritantia in diesen Präparaten möglichst zu vermeiden sind. Es ist aus diesem Grunde die Tinctur nicht recht geeignet, sondern Fluidextract oder Syrup vorzuziehen.

Die frische Droge enthält mindestens 50 % Wasser. Es sollte nicht weniger als ihre doppelte Menge zur Darstellung der Präparate angewandt werden; sollen z. B. 100 Theile Syrup oder Tinctur 12 Theile der trockenen Droge repräsentiren, so müssen 24 Theile frische oder grüne genommen werden.

Kennedy empfiehlt folgende Arbeitsformeln:

Corn Silk Tinctur.

Grüne Maisstigmata	24 Thle.
Verdünnter Weingeist genügend für	100 -

Die Stigmata werden in kleine Stückchen geschnitten und dann in einem Mörser mit ein wenig Alkohol zu einem Brei zerstossen, dieser in einen cylindrischen Glaspercolator gebracht, mit so viel Spiritus übergossen, dass er davon bedeckt ist, gut verschlossen 48 Stunden macerirt und zu 40 Tropfen pro Minute mit so viel Weingeist percolirt, dass 100 Theile Tinctur erhalten werden. Sie hat den eigenthümlichen Geruch der Maisstigmata, ist strohgelb und schmeckt angenehm süsslich. Dosis für einen Erwachsenen 4 bis 8 g.

Corn Silk Fluidextract.

Grüne Maisstigmata	200 g.
Glycerin	20 -
Verdünnter Weingeist genügend für	100 Cubikcent.

Das Glycerin wird mit 80 g. verdünntem Alkohol gemischt, die Stigmata in kleine Stückchen geschnitten und in einem Mörser mit einem Theile des Menstruums zu Brei zerstossen. Die Masse wird in einen cylindrischen Glaspercolator gebracht, mit der genügenden Menge Menstruum 48 Stunden macerirt, langsam zu etwa 40 Tropfen pro Minute percolirt, der Rest des Menstruums und endlich verdünnter Spiritus aufgegossen, bis die Droge erschöpft ist. Die ersten 70 Cubikcentimeter des Percolats werden besonders aufgehoben, der Rest auf 30 Cubikcentim. eingedampft und mit den 70 ersten gemischt, so dass im Ganzen 100 erhalten werden. Geruch und Geschmack dieses Fluidextracts ist dem der Tinctur ähnlich, aber stärker, auch ist es ein bis zwei Nuancen dunkler. Dosis für einen Erwachsenen 2 bis 4 g.

Corn Silk Syrup.

Fluidextract	12 Theile
Syrup	88 -

so dass 100 Theile Syrup erhalten werden. Dosis 4 bis 8 g.

Nach Ansicht von Maisch beruht die Wirksamkeit der Maisstigmata wahrscheinlich in einer oder mehreren Zuckervarietäten, wie es mit dem Rhizom von Triticum repens der Fall war. Beim

Trocknen verliert die Droge mehr als 50 % an Gewicht. Robbins giebt an, dass er beim Trocknen von 500 g. Corn Silk wenig mehr als 30 g. erhielt, und dass seines Wissens die trockenen Stigmata ebenso gute Erfolge ergaben wie die frischen, was auch von anderer Seite bestätigt wird. *(American Journal of Pharmacy. Vol. LV. 4. Ser. Vol. XIII. pag. 242, 243 und 279.)* *R.*

Calciumjodid gehört zu denjenigen Präparaten, die bisweilen verlangt, aber nicht vorräthig gehalten werden und sich in tauglicher Art nicht leicht bereiten lassen. Verreibt man Aetzkalk mit Jod, so entsteht eine eigenthümliche, schwarze, gewissermassen auch chemisch vereinigte Verbindung. Aehnliche werden durch Mischen trockener Jodide mit Jod erhalten. Einige dieser Körper sind in Alkohol löslich und ergeben dann Krystalle definirter Superjodide selbst der monadischen Metalle. Wasser zersetzt sie jedoch unter Freiwerden von Jod. Wird das schwarze Calcium-Jod-Oxyd mit Wasser erhitzt, so entsteht eine farblose Lösung von Calciumjodid und Jodat, während der Kalküberschuss als Hydrat zurückbleibt. Es giebt keine bequeme Trennungsmethode dieser Salze, noch auch ist die Reduction des beigemengten Jodats thunlich. Folglich ist dieses Verfahren zur Darstellung des Calciumjodids nicht anwendbar.

Man kann es auch bereiten durch Lösen von Kalkhydrat, besser noch Carbonat, in Jodwasserstoffsäure. Die Schwierigkeit liegt darin, dass man bis jetzt keine practisch bequeme Darstellung dieser Säure hat.

Die gebräuchliche Bereitung des Calciumjodids besteht in Zersetzung des Eisenjodürs oder Jodids durch Kalkhydrat. Im erstern Falle wird das Eisen als Eisenoxydul-, im zweiten als Eisenoxyd-Hydrat präcipitirt. Beide Niederschläge sind ausserordentlich voluminös und erfordern viel Waschen, um alles entstandene Calciumjodid zu erhalten. Eine entsprechend grosse Wassermenge ist dann zu verdampfen.

Die meisten Vortheile bietet die Zersetzung von Eisenjodid mit Kalkcarbonat; er fällt das Eisen als compactes, nicht gelatinöses Eisenoxyd-Hydrocarbonat nach der Formel:

$$2(FeJ^3) + 3(CaCO^3) + 2(OH^2) = 3(CaJ^2) + Fe^2CO^3(OH)^4 + 2(CO^2).$$

Es wird eine stark concentrirte Lösung von Calciumjodid erhalten, die sich unverdünnt nicht gut durch Papier filtriren lässt; sie giebt durch Zerstörung des Papiers gefärbte Producte, welche die Weisse des trockenen Salzes beeinträchtigen. Die Verwandtschaft des Calciumjodids zu Wasser ist so gross, dass beim Mischen einer sehr concentrirten Lösung desselben mit einer ebenso starken Lösung von doppeltkohlensaurem Kali keine doppelte Zersetzung eintritt, sondern kohlensaures Kali als gelatinöses Magma abgeschieden wird. Kalkcarbonat entsteht nur bei weiterem Wasserzusatze und fällt sogleich als weisses Carbonat nieder.

Beim Eindampfen seiner Lösung wird Calciumjodid als weisses oder farbloses krystallinisches, wasserhaltiges Salz erhalten. Die Lösung muss bis zum dichten Häutchen an der Oberfläche eingedampft werden. Sie wird dann als geschmolzene Masse auf eine glatte Fläche ausgegossen, gegen Deliquesciren geschützt, nach dem Erkalten in Stücke zerbrochen und in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt. Während des Erkaltens in weiten, flachen Schalen oder auf glatten Tellern ist es sehr wesentlich, feuchte Luft fern zu halten, man stellt sie deshalb am besten über Schwefelsäure und deckt eine Glasglocke darüber.

Bei Darstellung von Calciumjodid sind Eisenfeilspähne nicht zulässig wegen ihres grossen Gehalts an Kohle in eigenthümlicher Form. In diesem Falle entsteht eine gelbe organische Säure, welche farblose Eisenoxydul- und orange Eisenoxyd-Salze giebt, die durch Kalkcarbonat nicht fällbar, aber durch Kalkhydrat zersetzbar sind. Auch das resultirende Kalksalz dieser Säure ist orange, was zwar beim Schmelzen des Jodids zerstört wird, aber ihm durch den kohligen Rückstand ein graues, unansehnliches Aussehen giebt. Wiederlösen und Filtriren der Lösung lässt nun ein farbloses Salz entstehen. Eisendraht enthält wohl auch Kohle aber in anderem Zustande und die eigenthümliche Säure bildet sich nicht. Bei seiner Anwendung wird alles Eisen durch Kalkcarbonat gefällt, selbst in Gegenwart eines Jodüberschusses, und man erhält beim Eindampfen direct ein farbloses Salz. Contact mit organischer Substanz ist sorgfältig zu vermeiden, also auch das Filtriren einer zu concentrirten Lösung durch Papier.

Rother giebt folgende Arbeitsformel für Calciumjodid:

Feiner Eisendraht	56 Theile
Jod	381 -
Kohlensaurer Kalk	150 -
Wasser	genügend.

56 Theile oder ein mässiger Ueberschuss von zerschnittenem Eisendraht werden in 1200 Theilen Wasser vertheilt und 254 Theile Jod allmählich zugesetzt. Ist die Reaction beendigt und eine hellgrüne Lösung erhalten, so wird filtrirt und der Rest des Jodes hinzugebracht. Ist Alles zu einer braunrothen Lösung gelöst, so wird das Kalkcarbonat (150 bis 160 Theile) allmählich zugesetzt und erwärmt, bis alle Effervescenz, alle Gasentwickelung zu Ende und alles Eisen gefällt ist. Man lässt den Niederschlag absetzen und decantirt die Flüssigkeit. Es wird bis zum ursprünglichen Gewicht mit Wasser gemischt, wieder absetzen gelassen und wieder decantirt. Beide Abklärungen werden gemischt, filtrirt, der Niederschlag auf das Filter gebracht und gewaschen, bis das Wasser von Calciumjodid frei ist. Das Gesammtfiltrat wird bis zum dichten Häutchen eingedampft, so dass Sieden nur noch in einem kleinen Theile bemerkbar ist. Dann wird auf einem passenden glatten

Teller zum Erkalten ausgegossen, die Masse abgelöst, zerbrochen und in gut verschlossene Flaschen gebracht. *(American Journal of Pharmacy. Vol. LV. 4. Ser. Vol. XIII. pag. 227 bis 231.)* R.

Ueber Darstellung des Arsentribromids und seine Anwendung macht Slocum einige durch Maisch vervollständigte Angaben, welche einige Mittheilungen von Fairthorne berichtigen.

Zuerst wurde $AsBr^3$ von Serullas 1828 bereitet, indem er Arsenpulver allmählich zu in einer tubulirten Retorte befindlichem Brom zusetzte und schliesslich destillirte. Er bestimmte die krystallinische und hygroskopische Natur des Präparats, seinen Schmelzpunkt, Siedepunkt, Flüchtigkeit und Zersetzung durch Wasser. Nicklès stellte es 1859 dar, erkannte 1862 den stark arsenikalischen Geruch des $AsBr^3$ und gab die Darstellung genauer an: zu 1 Theil in 2 Thln. Schwefelkohlenstoff gelöstem Brom wird portionenweise feingepulvertes Arsenmetall zugesetzt und jedesmal bis zur Lösung geschüttelt. Dies wird fortgesetzt, bis keine Entfärbung mehr eintritt, worauf die Lösung sogleich filtrirt und zum Krystallisiren hingestellt wird. Reines $AsBr^3$ bildet farblose hygroskopische Krystalle, spec. Gewicht 3,66 (Boedecker), Schmelzpunkt 20 bis 25° C., Siedepunkt 220° C., destillirt ohne Zersetzung, sublimirt in Krystallen.

Es ist darauf zu achten, dass Brom wie Schwefelkohlenstoff vollkommen wasserfrei sei. Das Brom des Handels enthält Wasser, Chlor, Jod, Kohletetrabromid und zweifellos Bromoform. Wahrscheinlich erhielt durch die beiden letztern Fairthorne's wässeriges Präparat seinen Chloralgeruch. Ferner enthält das Arsen des Handels mindestens arseniges Anhydrid (As^2O^3) und ein Suboxyd (As^2O?). Jede dieser Verunreinigungen giebt nach Fairthorne's Darstellungsmethode ein von $AsBr^3$ verschiedenes Product, das entweder einen Ueberschuss von freiem Brom oder von Arsen enthält. $AsBr^3$ ist ein fester Körper und bei gewöhnlicher Temperatur nicht flüchtig, wenn es auch in feuchter Luft natürlich bromwasserstoffsaures Gas abgiebt. Fairthorne's Präparat enthielt wahrscheinlich freies Brom und die auffallende Aehnlichkeit der Halogenverbindungen der Metallreihe, zu welcher auch Arsen gehört, lässt schliessen, dass eine wässerige Lösung von $AsBr^3$ eine Unmöglichkeit ist. Gemäss der Forschungen von Wallace, Nicklès und Serullas über Wesen und Verhalten dieser Substanz kann Fairthorne's $AsBr^3$ nur eine schwache bromwasserstoffsaure Lösung von arsenigem Anhydrid gewesen sein.

Es ist die Frage, wie $AsBr^3$ als solches anzuwenden sei und ob rathsam, einen so kräftig oxydirenden Stoff in den Magen einzuführen. Jedenfalls nicht, denn die sofortige heftige chemische Reaction beim Contact des $AsBr^3$ mit den Magen- oder Gewebsflüssigkeiten kann nur stark ätzende Wirkung haben. Wenn die Arsen-Haloïdverbindungen einen medicinischen Werth haben, so kann dieser nach Ansicht von Slocum nur in den Oxyverbindungen AsOBr und

AsOJ beruhen. Sie können nach Obigem leicht dargestellt werden und ihre Zersetzung beim Gelangen in den Magen wird milder und anders werden als diejenige von $AsBr^3$ oder AsJ^3. Wir haben ja bereits werthvolle Oxyverbindungen der Metalle dieser Gruppe und ausserdem ist kein Grund vorhanden, in den Magen oxydirende und desinficirende Verbindungen einzuführen, welche ähnlich aber stärker wirken wie reines Brom oder Jod. *(American Journal of Pharmacy. Vol. LV. 4. Ser. Vol. XIII. pag. 225 bis 227.)* *R.*

Ueber das Lactometer zur Werthprüfung der Milch schreibt Pile:

Es müsste plausibel erscheinen, dass die Bestimmung des specifischen Gewichts eine vorzügliche Methode sei, die Menge der festen Bestandtheile der Milch zu bestimmen, aber bei der grossen Schwereverschiedenheit der verschiedenen Stoffe führt dies zu Irrthümern; denn eine sehr rahmreiche Milch wird sicherlich ein zu niedriges specifisches Gewicht ergeben, da der Rahm so leicht ist, dass das Ganze den Anschein einer ganz armseligen Milch erhalten kann. Um eine Basis für Aufstellung einer Scala zu gewinnen, versuchte Pile auf verschiedene Weise mittelst eines Lösungsmittels das Fett zu separiren und das Haupthinderniss zu beseitigen, aber bei der grossen emulsiven Fähigkeit der Milch war alles erfolglos. Zusatz der halben Volummenge Chloroform hatte nicht die geringste Wirkung, bei gleichem Volum war nach mehreren Stunden eine ganz schwache Trennung wahrnehmbar. Ebenso vergeblich wurden Schwefelkohlenstoff, Aether, Benzin, Alkohol und verschiedene Mischungen versucht.

Die beste Methode der Trennung bleibt der natürliche Process, den Rahm in die Höhe steigen zu lassen und abzuheben. Ein Theil bleibt zwar immer in der Milch zurück, aber nach zahlreichen Versuchen scheint der Procentgehalt im Verhältnisse zu den andern festen Bestandtheilen fast constant zu bleiben und kann daher bei Aufstellung einer Scala in Rechnung gebracht werden. Die mitgetheilte Tabelle und die entsprechende Lactometerscala ergaben sich aus einer Reihe von Versuchen, zeigt den Procentgehalt an festen Bestandtheilen an und giebt Resultate, welche mit denen einer wirklichen Analyse übereinstimmen. Das specifische Gewicht von 1,0320 ist als normal für reine, abgerahmte Milch genommen und die Menge der festen Stoffe, einschliesslich des suspendirten Fettes, gleich 14 %.

Specifisches Gewicht.	Feste Bestandtheile %.	Wasser %.
1,0320	14	0
1,0297	13	7,7
1,0291	12,7	10
1,0280	12	14,3
1,0267	11,6	20
1,0251	11	27,5

Specifisches Gewicht.	Feste Bestandtheile %.	Wasser %.
1,0246	10,8	30
1,0229	10	40
1,0213	9,3	50
1,0206	9	55,5
1,0200	8,7	60
1,0188	8,2	70
1,0183	8	75
1,0178	7,7	80
1,0168	7,3	90
1,0160	7	100.

Bei Anwendung des nach dieser Scala von Pile (Philadelphia) construirten Lactometers ist es zuerst nöthig, ein Gefäss mit der zu prüfenden Milch zu füllen, das für den Procentgehalt an Rahm graduirt ist; nach 6 bis 8stündigem Stehen kann man diesen deutlich ablesen. Mittelst einer Pipette wird der Rahm abgehoben, das Lactometer in der Milch schweben gelassen und der Procentgehalt an festen Bestandtheilen ermittelt. Dieses leichte Verfahren kann jeder Consument oder Milchmann ausführen und es ergiebt für alle practischen Zwecke hinlänglich zuverlässige Resultate.

Eine Methode für diejenigen, welche Milch in grossen Mengen von den Landgütern kaufen, ist folgende: Die erforderlichen Instrumente sind zwei graduirte Gefässe zur Rahmbestimmung, die Cremometer, ein Procentglas und ein Lactometer. Ein Cremometer wird bis zur Marke 10 mit als rein bekannter, von verschiedenen Kühen stammender Milch gefüllt, welche für den Tag die Normalmilch bildet. Das andere Cremometer wird mit der zu prüfenden Milch gefüllt, und beide zum Emporsteigen des Rahms bei Seite gestellt. Die Rahmprocente werden notirt, und wenn die zu prüfende Milch weniger zeigt als die pro die Normalmilch, so ist sie verdünnt oder schon abgerahmt. Nun hebt man den Rahm ab, senkt das Lactometer in die bekannt reine Milch, merkt sich die Scalamarke und bringt das Instrument dann in die zu prüfende Milch; sinkt es tiefer ein als in die erste, so ist letztere verdünnt. Man bringt das Lactometer in die Normalmilch zurück, füllt das Procentglas genau bis zur Marke 0 mit Wasser und giesst so viel Wasser in die Normalmilch, bis das Lactometer ebenso tief sinkt wie in der verdünnten Milch. Durch Ablesen des verbrauchten Wassers erkennt man die Procente der Verdünnung ganz exact.

Es ist behauptet worden, dass von schwach verdünnter Milch mehr Rahm aufsteigt als von reiner, aber verschiedene Prüfungen mit Wassermengen von 10 bis 25 % ergaben dies nicht, sondern das Verhältniss scheint nahezu dasselbe zu bleiben. Nur nahm Pile wahr, dass in der Separation des Rahms beträchtliche Zeitunterschiede vorhanden waren.

Trimble giebt an, dass der Rahm nicht immer in 6 Stunden emporsteigt, dass er aber in 12 Stunden vollständig abgeschieden ist; dass ein geringer Wasserzusatz zu guter Milch die Abscheidung des Rahms beschleunigt, so dass man bei Prüfung nach 6 Stunden den Eindruck gewinnen kann, eine Mischung von Wasser und Milch sei besser als reine Milch.

Vor etlichen Jahren vorgeschlagene Lactometer bestimmten die Güte der Milch nach dem Grade ihrer Opacität. *(American Journal of Pharmacy. Vol. LV. 4. Ser. Vol. XIII. pag. 244 bis 246 und 278.)* *R.*

Ueber Milchanalysen macht Henry Trimble folgende Bemerkungen:

Vieth theilte als Durchschnitt von 12,349 in England im Laufe des Jahres 1882 angestellten Milchanalysen mit:

Spec. Gew.	Gesammt feste Bestandtheile	Fett	Feste Stoffe ausser Fett
1,0319	13,03 %	3,52 %	9,51 %

Hogg in Paris als Mittel aus 900 Milchanalysen:

Spec. Gew.	Gesammt feste Bestandtheile	Fett	Feste Stoffe ausser Fett
1,033	13 %	4 %	9 %

Trimble als Durchschnittsergebniss von 13 durch ihn selbst gemachten Analysen:

Spec. Gew.	Gesammt feste Bestandtheile
1,030	13,72 %.

Drei Proben waren Alderney-Milch, die andern zehn meistens von im Verdachte der Fälschung stehenden Händlern. Der nur in wenigen bestimmte Fettgehalt betrug im Mittel 4,18 %. Die Extreme waren im specifischen Gewichte 1,024 und 1,034; in festen Bestandtheilen 11,63 und 15,73 %. Trimble neigt sich immer mehr der Ansicht zu, dass die Milch nicht nach ihrem specifischen Gewichte beurtheilt werden dürfe; gewöhnlich ist dieses sehr nahe 1,030, aber sehr oft zeigt eine recht fettreiche Milch auch nur 1,028.

Maisch giebt an, dass das specifische Gewicht allein kein Criterium für die Reinheit einer Milch ist, denn abgerahmte Milch ist schwerer und kann durch Mischen mit 20 bis 25 % Wasser dieselbe Schwere wie reine Milch erhalten. Lactometer, welche auf der Opacität oder dem Rahm- oder Buttergehalt der Milch basirt sind, geben zuverlässigere Resultate. *(American Journal of Pharmacy. Vol. LV. 4. Ser. Vol. XIII. pag. 178 und 203.)* *R.*

Reinigung des Petroleumbenzins. — Der unangenehme Geruch des Petroleumbenzins verschwindet, nach den Versuchen von

Grazer nicht beim Percoliren durch Holz- und Knochenkohle, auch nicht durch Behandeln mit Natron- und Bleicarbonat. Schütteln mit Kaliplumbat beseitigt einen Theil des Geruchs, aber befriedigende Resultate wurden erhalten, indem man 60 g. Kaliumbichromat, 360 g. Wasser und 90 g. Schwefelsäure mischt, nach dem Erkalten mit $^1/_2$ Liter Benzin schüttelt und endlich mit Wasser wäscht. Um den noch zurückbleibenden Geruch zu maskiren, schüttelt man das Product mit einer Portion Eau de Cologne, stellt 2 bis 3 Wochen bei Seite und decantirt. Der Geruch des Parfüms ist dann vorwaltend. *(Proceedings California Phar. Soc. — American Journal of Pharmacy. Vol. LV. 4. Ser. Vol. XIII. pag. 255.)* *R.*

C. Bücherschau.

Graham-Otto's ausführliches Lehrbuch der anorganischen Chemie. Neu bearbeitet von Dr. A. Michaelis, Professor der Chemie an der technischen Hochschule zu Aachen. Fünfte umgearbeitete Auflage. Zugleich als zweiter Band von Graham-Otto's ausführlichem Lehrbuche der Chemie. In vier Abtheilungen. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen und mehreren Tafeln. Braunschweig bei Friedr. Vieweg u. Sohn. 1883.

Soeben ist die erste Hälfte der dritten Abtheilung dieses grossen chemischen Lehrbuches erschienen, welches bekannt und berühmt ist allüberall, wo die Chemie eine Stätte gefunden hat; nicht nur in der Bibliothek des chemischen Lehrers oder auf dem Arbeitstische des jungen Chemikers, nicht minder auch beim Apotheker oder Techniker wird es gefunden werden; denn ihnen allen wird es gerecht in der umfassendsten Weise.

Wenn den Bedürfnissen des Lehrers Rechnung getragen ist durch Beschreibung und vorzügliche Abbildung vieler Vorlesungsversuche, so finden der Apotheker und Techniker reiche Belehrung in den Darstellungs-, Prüfungs- und Trennungsmethoden.

Die vorliegende erste Hälfte der dritten Abtheilung macht den Beginn der „Speciellen Chemie der Metalle." Verfasser folgt der Mendelejeff'schen Eintheilung in folgende 9 natürliche Gruppen. Alkalimetalle (K, Rb, Cs, Na, Li); Erdalkalimetalle (Ca, Sr, Ba); Magnesiumgruppe (Be, Mg, Zn, Cd); Bleigruppe (Pb, Tl.) — Ob Thallium zur Bleigruppe gerechnet werden darf, erscheint, zumal nach der neueren Arbeit darüber von J. Schramm in Liebig's Ann. 219 Band, doch sehr zweifelhaft, C. J. —; Kupfergruppe (Cu, Ag, Hg); Cergruppe (Y, La, Ce, Di, Er); Aluminiumgruppe (Al, Jn, Ga); Eisengruppe (Mn, Fe, Ni, Co); Goldgruppe (Au, Pt, Ru, Rh, Pd, Jr, Os).

Hiervon werden, nachdem zunächst das Vorkommen der Metalle, die allgemeinen physikalischen Eigenschaften derselben, sowie Allgemeines über ihre Verbindungen mit Nichtmetallen u. s. w. u. s. w. besprochen worden, auf den ersten ppt. 600 Seiten die Alkalimetalle und von den Erdalkalimetallen noch Calcium und Strontium auf das eingehendste behandelt.

Näher darauf einzugehen, dessen bedarf es bei dem Graham-Otto'schen Werke nicht, der einfache Hinweis auf das Erscheinen einer neuen Liefe-

rung ist hinreichend, um diesem Werke ersten Ranges zu seinen alten Freunden noch viele neue hinzuzuführen.

Geseke. Dr. *Carl Jehn.*

Lehrbuch der organischen Chemie v. E. Erlenmeyer. Vierte Lieferung. Redigirt von Dr. Otto Hecht, Professor am Realgymnasium zu Würzburg. Leipzig und Heidelberg. C. F. Winter'sche Verlagshandlung 1883.

Mit der vorliegenden vierten Lieferung hat der erste Band von Erlenmeyer's Lehrbuch, welcher von den Fettkörpern die Verbindungen der Gruppe C^1 bis C^3 umfassen soll, endlich seinen Abschluss erreicht. Der Ausdruck endlich! ist mehr als gerechtfertigt, wenn man bedenkt, dass die zweite Lieferung bereits im Jahre 1868 erschien und dann nach 14 Jahren im Jahre 1882 die dritte. Wenngleich nun zwischen der dritten und vierten Lieferung ein Zeitraum von nur etwas mehr als einem Jahre liegt, so ist selbst dieser viel zu lang bemessen zur Fertigstellung einer Lieferung von etwa 180 Seiten. Denn bei dem ganz enormen Materiale, welches noch bewältigt werden muss, und von welchem allerdings Dr. R. Meyer das grosse Gebiet der „aromatischen Verbindungen" zur Specialbearbeitung übernommen hat, ist grössere Eile nöthig, wenn die ursprünglichen Abonnenten der ersten Lieferungen die Beendigung des Werkes erleben sollen.

Diese vierte Lieferung bringt den Schluss der Besprechung der Verbindungen der Gruppe C^3 und zwar der Propon- $(\overset{VI}{C^3H^2})$, (C^3H^2), der Proponyl- $(\overset{VII}{C^3H^1})$ und der Tricarban- $(\overset{VIII}{C^3})$ Verbindungen, sodann die Kohlenstoffverbindungen der C^3H^6-Stufe (Propen). Hierunter fallen die Verbindungen der Gruppen $\overset{I}{C^3H^5}$, $\overset{II}{C^3H^4}$, $\overset{III}{C^3H^3}$, $\overset{IV}{C^3H^2}$, $\overset{V}{C^3H}$ und $\overset{VI}{C^3}$ oder Tricarbenverbindungen.

Die Besprechung der einzelnen Verbindungen ist derart gehalten, dass erst die „Geschichte" derselben gegeben wird, welcher sich dann „Vorkommen", „Bildung", „Darstellung", „Eigenschaften" und „Prüfung" anschliessen. Die Behandlung ist knapp und exact, alles Wesentliche umfassend und mit äusserst vollständigem Litteraturnachweise ausgestattet.

Da seit der Ausgabe der ersten Lieferungen, wie bereits oben bemerkt, eine sehr geraume Zeit vergangen ist, so beabsichtigt der Herausgeber, einen Nachtrag zur Ergänzung derselben erscheinen zu lassen, um den in der Zwischenzeit gemachten Fortschritten der Chemie gerecht zu werden.

Geseke. Dr. *Carl Jehn.*

Commentar zur Pharmacopoea Germanica editio altera. Herausgegeben von Dr. Hermann Hager. Mit zahlreichen in den Text gedruckten Holzschnitten. 6. und 7. Lieferung. Berlin, Verlag von J. Springer. 1883.

Es gewährt eine grosse Freude, das schnelle Fortschreiten des schönen Werkes registriren zu können; mit der 7. Lieferung ist der erste Band des Commentars vollendet. Er schliesst mit Folia Uvae ursi, welcher Artikel, gleichwie die übrigen officinellen Folia und die vorhergehenden Flores, mit vielen vortrefflichen Abbildungen geziert ist. In den beiden Lieferungen finden ferner die Extracta und Eisenpräparate eine ebenso erschöpfende, wie gediegene Behandlung.

Dresden. *G. Hofmann.*

Die chemische Praxis auf dem Gebiete der Gesundheitspflege und gerichtlichen Medicin für Aerzte, Medicinalbeamte und Physikatscandidaten, so wie zum Gebrauche in Laboratorien von Prof. Dr. Leo Liebermann, Vorstand der chemischen Staats-Versuchsstation in Budapest. Zweite gänzlich umgearbeitete Auflage. Mit 25 in den Text gedruckten Holzschnitten. Stuttgart, Verlag von Ferd. Enke, 1883.

Der allgemein analytische Theil des Werkes beschreibt die in einem chemischen Laboratorium vorkommenden Operationen und behandelt eingehend die einfache und zusammengesetzte qualitative Analyse, einschliesslich der wichtigen maassanalytischen Methoden, der Methoden der Zuckerbestimmung u. s. w. Der specielle Theil beschäftigt sich mit den Untersuchungen auf dem Gebiete der Gesundheitspflege, als da sind Untersuchungen der Nahrungs- und Genussmittel, der Küchengeräthe, Farben, Seifen und kosmetischen Stoffe, der Luft, des Bodens und des Wassers und schliesst mit dem Kapitel über gerichtlich-chemische Untersuchungen. Das Werk ist, wie schon der Titel ergiebt, mehr für medicinische Kreise bestimmt, besonders für Sanitätsbeamten, Gerichtsärzte und solche junge Aerzte, die gerichtliche Medicin zu ihrem Studium machen wollen. Aber auch der Apotheker wird vorkommenden Falles das Buch mit Vortheil benutzen, insbesondere bei den gerichtlich-chemischen Untersuchungen eine ganz vortreffliche Anleitung und Unterstützung an dem Werke finden.

Dresden. *G. Hofmann.*

Die Prüfung der Nahrungsmittel und Gebrauchsgegenstände im Grossherzogthum Baden und die Resultate einiger in der mit dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums in Karlsruhe verbundenen Prüfungsstation ausgeführten Untersuchungen unter Mitwirkung von Assistent Manuel Mahn geschildert von Dr. K. Birnbaum, Hofrath u. Professor. Karlsruhe, Braun'sche Hofbuchhandlung 1883.

Ein kleines aber sehr hübsches Werk, welches die Grundsätze schildert, nach denen an der Versuchsstation Karlsruhe die Untersuchung und Beurtheilung von Lebensmitteln und Gebrauchsgegenständen erfolgt. Die Kenntniss der Untersuchungsmethoden wird hierbei vorausgesetzt und nur auf etwaige Lücken und Mangelhaftigkeiten hingewiesen.

Die Herausgabe solcher Berichte wird von Jedem, der sich mit den genannten Untersuchungen beschäftigt, immer mit grosser Freude begrüsst werden, da dieselben zu Vergleichen anregen und besonders geeignet sind, darauf hinzuwirken, dass von Seiten der Chemiker die Beurtheilung der Analysenresultate nach gleichmässigen Principien erfolge.

Das Werk bespricht Gewürze, Kaffeesurrogate, Umhüllung von Nahrungsmitteln, Bleiglasur auf irdenem Geschirr, Mehl, Milch, Butter und Schmalz, Stärke in Wurstfüllsel, Wasser, Bier, Branntwein, Wein und schliesslich Schutz von Theaterdecorationen gegen Feuersgefahr. In dem Abschnitt „Branntwein" wird auch über einen in Mittel- und Norddeutschland weniger gekannten Artikel, über Kirschenwasser, ausführlich und in sehr interessanter Weise berichtet.

Eine angehängte Tabelle giebt Auskunft über die Art und Zahl der Untersuchungen, welche von sämmtlichen amtlichen Stationen im Grossherzogthum Baden ausgeführt worden sind.

Dresden. *G. Hofmann.*

Wittstein, Prof. Dr. G. C., Handwörterbuch der Pharmakognosie des Pflanzenreichs. In 7 Lieferungen. Verlag von Ed. Trewendt in Breslau 1882. 1883. (Zweiter Theil der II. Abtheilung des unter dem Titel „Encyklopädie der Naturwissenschaften“ im gleichen Verlage erscheinenden grossen Werkes von W. Förster, A. Kenngott, Ladenburg, Ant. Reichenow, Schenk, Schlömilch, G. C. Wittstein, von Zech).

Schon liegt die siebente und Schlusslieferung des von uns im Februarheft des Archivs d. J. S. 153 etc. besprochenen Werkes vor uns, und wir können das daselbst niedergelegte anerkennende Urtheil nur wiederholen. Man weiss in der That nicht, soll man den Bienenfleiss des Verfassers, der stets die Zeit gewissenhaft einhält, innerhalb deren er ein Werk zu liefern versprochen hat, oder die Umsicht, mit welcher seine literarischen Werke abgefasst und dem bequemsten Gebrauche angepasst sind, mehr bewundern.

Das Handwörterbuch der Pharmakognosie ist in dem Sinne, wie dies am ang. Orte S. 155 besprochen ist, zu Ende geführt. Dabei sind die neuesten Forschungen berücksichtigt, und die vom Verfasser in Aussicht gestellten beiden Anhänge und 3 gründlichen Register hinzugefügt.

Der erste Anhang führt unter Zugrundlegung der Karsten'schen Eintheilung (Deutsche Flora. Pharmaceutisch-medicinische Botanik. Berlin 1883) sämmtliche Pflanzengattungen auf, die in dem Werke vertreten sind, d. h. aus denen je einmal ein Theil medicinisch verwendet worden ist oder noch verwendet wird und daher officinell ist (die Aufzählung der Arten enthält das 3. Register).

Der zweite Anhang enthält sämmtliche Namen der abgehandelten Droguen nach den alphabetisch geordneten Pflanzentheilen oder nach der Eigenart der Droguen. Hier bemerkten wir, dass der Perubalsam unter Opobalsamum gerathen ist. Die sämmtlichen officinellen Pflanzentheile sind zusammengefasst unter Balsame, Blätter, Blüthen, Blüthenzapfen, Blüthennarben, Drüsen (Lupulin, Kamala), Extracte (Katechu, Succus Liquiritiae), Farbstoffe (Bezetta, Orlean, Indigo), Fette, Oele, und Kampfer, Früchte (mit näherer organographischer Bezeichnung), ganze Pflanzen (Algen, Pilze, Flechten, Moose, Secale cornutum), Gummiarten, Gummiharze, Haare (Penghawar-Djambi = pil. Cibotii), Harze, Hölzer, Kräuter, Rinden, Säfte (Aloë, Laktukarium, Opium etc.), Samen (unter genauerer organographischer Bezeichnung), Satzmehle, Stengel, Theerarten, Wurzeln, Wurzelknollen, Wurzelstöcke, Wurzelzwiebeln, Zuckerarten (Manna, Zucker, Sarkokolla), Zweigknospen (Turiones Pini, Viscum quercinum).

Das erste Register enthält die deutschen und fremden vulgären Droguennamen.

Das zweite die lateinischen Namen der officinellen oder officinell gewesenen Droguen. In diesem ist zur Vermeidung von Wiederholungen bei umfangreichen Gruppen häufig auf die betreffende Seitenzahl des II. Anhangs verwiesen.

Das dritte Register enthält die systematischen lateinischen Namen der officinellen und obsoleten Pflanzenarten.

So schön und namentlich lehrreich und dem Verfasser alle Ehre machend diese Anhänge und Register erdacht und durchgeführt sind, so wollte es dem Referenten doch scheinen, dass ein allgemeines durchlaufendes Register aller Gattungen, Arten, Droguennamen etc. (ohne Unterschied, ob sie deutsch, lateinisch, malayisch oder irgend anderen Ursprungs) von mannigfachem Nutzen gewesen wäre. Wenn z. B. ein Anfänger, der die Abstammung nicht kennt, sich über Jambi oder Djambi-Penghawar unterrichten will, so sucht er diesen Namen vergeblich in den Registern. Das Cibotium der Polypodiaceae im ersten Anhang hilft ihm so wenig, wie die pili Cibotii bei

der Rubrik „Haare" im zweiten; das erste Register bringt zwar Penghawar Djambi, aber nicht Djambi im D oder Jambi im J, und in Droguenlisten steht der zweite Name oft voran. Die pili Cibotii des zweiten Registers und das Cibotium Cumingii des 3. Registers führen den Anfänger auch nicht auf die Spur.

Der jetzige officinelle Name der Nux vomica, Semen Strychni ist weder im Text, noch in den Registern aufgeführt. Die Hinweisung im zweiten Register auf Semina des II. Anhangs S. 964 hilft nichts, da in diesem der Namen Semen Strychni fehlt, dagegen allerdings der ungebräuchliche Namen Semen Vomicae vorkommt. — Nicht minder schwer hält es, Oleum cadinum zu finden. Im zweiten Anhang (bei Fetten, Oelen) kommt es nicht. Nur im ersten Register findet sich Kadeöl.

Einige bei diesen Nachsuchungen aufgestossene Druckfehler mögen hier angeführt sein: S. 967 Sp. 3 steht in den 3 untersten Zeilen jedesmal Acosi statt Acori.

S. 981 Sp. 3 Z. 10 von unten steht bei Olea S. 559 statt 959.

Diese geringen Aussetzungen sollen aber dem Werthe des so schnell und musterhaft zu Ende geführten Werkes keinen Eintrag thun.

Das Ganze schliesst mit einigen Nachträgen und einer Vorrede, welche darum kürzer ausgefallen ist, als beabsichtigt war, weil die günstigen Beurtheilungen des Werkes in den verschiedensten Fachzeitschriften den Autor der Mühe überhoben haben, eine eingehendere zu schreiben.

Das Werk wird, wie alle literarischen Producte des verdienstvollen Verfassers, eine allgemeine Verbreitung finden und viel Nutzen stiften.

Die solide Ausstattung des Werkes durch den Verleger und der sehr korrekte Druck wurden schon im Februarheft gerühmt.

Nördlingen, 31. August 1883. *Frickhinger.*

Kohlenstoff-Skizzen von Guido Künstle. München, Theodor Ackermann. 2. Auflage.

Der Verfasser hat es unternommen, unter dieser Bezeichnung die organische Chemie dem Leser in kurz gefassten scharfen Bildern als „hohes Lied" in Reimen vorzuführen. Mit der einfachen Verbindung, dem Sumpfgase (CH^4) beginnend und zu den zusammengesetzteren, den Alkoholen, Aetherarten, Säuren, Fetten, Phenolen, den Alkaloïden u. s. w. übergehend und mit dem Hämatin ($C^{68}H^{70}N^8Fe^2O^{10}$) schliessend werden die wichtigen Kohlenstoffverbindungen — unter übersichtlicher Beifügung ihrer Formeln — nach Bildung, Verhalten und ihren hervorragendsten Eigenschaften aufgezählt und mit Geschick und Humor in Reimen besprochen.

Dass es dem Verfasser nicht immer leicht geworden, den ungewohnten Stoff der Form anzuschmiegen, wollen wir ihm gern glauben, verursacht doch bei manchen dieser vielsilbigen Bezeichnungen schon das blosse Aussprechen Beklemmungen. Dass das Opus eine freundliche Aufnahme gefunden, zeigt das Erscheinen der zweiten Auflage, der wir den gleichen Erfolg wünschen.

Jena. Dr. *Bertram.*

Botanischer Bilder-Atlas von Carl Hoffmann. Stuttgart. Verlag von Jul. Hoffmann.

In den vorliegenden Lieferungen 2—4 bespricht der Verfasser in der Einleitung fortfahrend die zusammengesetzten äusseren Organe der Pflanze,

a) die Ernährungs- oder Wachsthumsorgane — Wurzel, Stengel, Blätter — b) die Vermehrungsorgane — Knospe (Auge), Zwiebel, Knolle, Wurzelsprossen — und c. die Befruchtungsorgane — Blüthe (Kelch, Blumenkrone, Staubgefässe und Stempel) und Frucht. Es wird hierbei zunächst auf die Bestimmung der verschiedenen Organe hingewiesen und diese selbst dann je nach ihren verschiedenen Formen und Abweichungen charakterisirt und bezeichnet.

Ein weiteres Kapitel handelt von der Verbreitung der Gewächse, der Pflanzengeographie, unter Angabe der in den verschiedenen Zonen vorherrschenden Familien. Hieran schliesst sich ein Blüthenkalender, eine Aufzählung der in den Monaten März — September in Deutschland wildwachsenden, blühenden Pflanzen; die 3. Lieferung enthält eine Anweisung über Anlegung und Einrichtung von Herbarien und ein vollständiges Autorenregister nebst gebräuchlichen Abkürzungen. Seite XXIII — XXVI handelten von den verschiedenen Pflanzensystemen; nach Besprechung des künstlichen von Linné aufgestellten folgt eine Uebersicht der Klassen-Eintheilung nach Jussieu nebst Angabe der von De Candolle, Endlicher und Reichenbach vorgeschlagenen Abänderungen.

Die auf Tafel 7 — 24 beigegebenen Abbildungen schliessen sich dann der ersten Lieferung würdig an. Sie sind entnommen aus der Familie der Cruciferen, Resedaceen, Tiliaceen, Terebinthac., Leguminosen und Rosaceen. Als Ausländer finden wir darunter Anacardium occidental. L., Mimosa arabic. Lam., Hämatoxyl. Campechian. L., Acacia Catechu L. und Cassia Senna. Den nachfolgenden Tafeln dürfen wir mit Interesse entgegensehen.

Jena. Dr. *Bertram*.

Deutsche Flora. Pharmaceutisch-medicinische Botanik. Ein Grundriss der systematischen Botanik zum Selbststudium für Aerzte, Apotheker und Botaniker von H. Karsten, Dr. der Phil. und Med., Prof. der Bot. Mit gegen 700 Holzschnittabbildungen. Zwölfte Lieferung. Berlin, J. M. Spaeth, 1883. 104 S. in gr. 8.

In vorliegender Lieferung werden die Compositae (auf 65 Seiten) zu Ende geführt. Es folgen die Familien der Campanulaceae, Lobeliaceae, Rubiaceae; letztere, in die 2 Gruppen der Coffeaceae und Cinchonaceae zerfallend, bilden in würdigster Weise den Beschluss des ganzen Werkes, indem gerade diese wichtige Gruppe der Cinchonen vom Verf. in ihrem Vaterlande an Ort und Stelle viele Jahre lang studirt, durch scharfsinnige Beobachtungen nach verschiedenen Richtungen hin genauer bekannt und um mehrere neue ausgezeichnete Species von ihm bereichert worden ist. So sind wir am Schlusse dieser so grossartig angelegten „Deutschen Flora“ angelangt und können es uns nicht versagen, noch einmal auf das vollendete Ganze zurückzublicken, — fürwahr ein vergnügliches Geschäft, an des Verf. kundiger Führerhand von den niederen mikroskopischen Pilzen bis zu den stattlichen Chinawäldern der südamerikanischen Hochgebirge emporzusteigen!

Nach dem Plane des Verf. soll das Werk eine Charakteristik der medicinisch und pharmakologisch wichtigsten, der ökonomisch und technisch interessanten Gewächse geben, vereinigt mit den nach natürlichem Systeme geordneten, in Deutschland wild wachsenden Pflanzen, wobei auch die verbreitetsten Kryptogamen Aufnahme finden sollen. Diese Aufgabe ist vom Verf. in glänzendster Weise gelöst worden! Sein Werk birgt in dem bescheidenen Rahmen einer „Deutschen Flora“ eine ganze Weltanschauung, welche auf den Leser um so anziehender wirkt, als Verf. eine grosse

Anzahl der von ihm beschriebenen Pflanzentypen, und unter diesen viele exotische, auf ihren natürlichen Standorten so zu sagen persönlich kennen zu lernen das Glück gehabt hat.

Das Werk ist nicht nur ein „Grundriss der systematischen Botanik“, wie sein Titel lautet, es ist Lehrbuch und Nachschlagebuch, — Morphologie, Anatomie, Physiologie, Pflanzengeographie, Systematik, Pharmakognosie, — allen diesen Zweigen ist es, dem neuesten Standpunkte der Wissenschaft gemäss, gerecht geworden. Es wird daher dem Lernenden eine wahre Fundgrube des Wissens sein für alle Zeiten, dem Chemiker, dem Mediciner, dem Pharmaceuten, wie einem Jeden, der in die botanische Wissenschaft sich zu vertiefen bestrebt ist. Selbst der nur deutsche Formen studirende Systematiker wird hier eine ganze Fülle des Wissenswerthen finden.

Sind doch die schwierigeren, artenreichen Gattungen, wie z. B. Salix, Carex, Rubus, Rosa, Hieratium etc. stets mit den neuesten Monographien in Einklang gebracht und durch fast alle Repräsentanten der deutschen Flora vorgeführt worden. „So erspart das Werk dem Studirenden“, sagt Dr. Karl Müller in seiner „Natur“ (1881, S. 212) bei Besprechung der 3 ersten Lieferungen, „eine ganze Bibliothek und regt ihn zu eigener Thätigkeit an, indem er genöthigt ist, das für ihn Brauchbare aus dem gewaltigen Lehrstoffe herauszuheben. Auf diese Weise stellt der Verf. eine „Deutsche Flora“ her, welche eigentlich eine Botanik im kleinen ist, weil sie nicht nur Form und Nutzen, sondern auch Leben und Entwickelung umfasst.“ Ganz besonders sei hier nochmals auf die Fülle von mustergültigen Abbildungen hingewiesen, welche das Selbststudium ausserordentlich erleichtern, wie sie dem Werke selbst zu wahrhaft künstlerischem Schmuck gereichen.

So rufen wir denn zum Schluss dem verdienstvollen Verf. von Herzen ein „Glück auf!“ zur Vollendung seiner „Deutschen Flora“ zu und thuen dies um so freudiger, als wir in ihm nicht allein den Verf. der längst berühmten, grossartigen „Flora Columbiae“ hochschätzen, sondern ihn auch als ehemaligen Collegen aufrichtig verehren, der sich bis zur Stunde ein warmes Herz für die Pharmacie bewahrt hat. Möge die „Deutsche Flora“ die weiteste Verbreitung finden! *A. Geheeb.*

Encyklopädie der Naturwissenschaften, herausgegeben von Prof. Dr. W. Förster etc. Zweite Abtheilung, 14. Lieferung enthält: Handwörterbuch der Pharmakognosie des Pflanzenreichs. Sechste Lieferung. Breslau, Eduard Trewendt. 1883. 144 S. in gr. 8.

Vorliegende Lieferung reicht von „Sandelholz, weisses“ bis „Traubenkirsche, gemeine.“ Unter den zahlreichen, interessanten Artikeln heben wir besonders folgende hervor: Sarsaparille, Senegawurzel, Sennesblätter, Scammonium, Tabak, Takamahak, Terpenthin (hiervon werden 7 Sorten beschrieben), Thee, chinesischer. Neu war uns, was Verf. über das Vaterland der Gattung Nicotiana sagt, deren Urheimath nach Lothar Becker Asien sein soll, von dort sei sie in die neue Welt durch Menschen gebracht worden. In Persien z. B. habe man schon lange vor der Entdeckung Amerikas eine oder mehrere Tabakarten gebaut und geraucht; selbst nach Europa wäre der Tabak vor Nicot's Gesandtschaft gelangt und daselbst benutzt worden, u. s. w.

Bezüglich des Vorkommens von Lithospermum officinale erlauben wir uns eine Bemerkung. Verf. sagt: „An Wegen auf steinigen und sandigen Feldern fast durch ganz Deutschland und das übrige Europa.“ Sollte

diese Angabe sich nicht vielmehr auf Lithospermum arvense beziehen? Wir haben, in unserer nahezu 30jährigen Sammlerpraxis, Lithospermum officinale erst 3mal angetroffen: einmal im Schweizer Jura, und im Rhöngebirg an zwei Localitäten und zwar nur auf Kalk im dichtesten Gebüsch der Wälder, nie an Wegen und niemals auf sandigen Feldern! In Thüringen z. B. gilt obige Pflanze von jeher als eine Seltenheit.

Ueberblicken wir die grosse Anzahl von mehr oder weniger officinellen Gewächsen, deren chemische Bestandtheile, so weit sie ermittelt sind, vom Verf. stets mit der grössten Genauigkeit angegeben sind, so ist es wirklich auffallend zu sehen, wie viel hier für den Pflanzenchemiker noch zu thun übrig ist. So fehlen genaue chemische Analysen beispielsweise unter den in Deutschland einheimischen Gewächsen der vorliegenden Lieferung noch bei folgenden: Carex arenaria, Helichrysum arenarium, Sanicula europaea, Astrantia major, Rumex Acetosa, R. scutatus, Oxalis Acetosella, Leucojum vernum, Allium Schoenoprasum, Lathraea squamaria, Daphne Cneorum, D. Laureola, Alchemilla vulgaris, Helianthemum vulgare, Sedum Telephium, Galeobdolon luteum, Lamium album, Scabiosa succisa, Astragalus glycyphyllus. In der That, noch ein weites Feld chemischen Forschens!

Erste Abtheilung, 33. Lieferung enthält: Handbuch der Botanik. Dreizehnte Lieferung. Breslau, Eduard Trewendt. 1883. 144 S. in gr. 8.

In dieser neuen Lieferung, die Fortsetzung von Prof. Dr. K. Göbel's „Vergleichende Entwicklungsgeschichte der Pflanzenorgane“ bringend, wird der allgemeine Theil beendigt und der specielle Theil begonnen. Derselbe hat als 1. Abtheilung die „Entwicklungsgeschichte des Sprosses“ zum Gegenstand und verbreitet sich im 1. Kapitel über die „Entwicklungsgeschichte des Laubsprosses.“ Eine erschöpfende Darstellung der Entwicklungsvorgänge der Pflanzenorgane in sehr klarem Vortrage, erläutert durch vorzügliche Abbildungen. *A. Geheeb.*

M. M. Richter: Tabellen der Kohlenstoff-Verbindungen nach deren empirischer Zusammensetzung geordnet. Verlag von Robert Oppenheim in Berlin.

Unter obigem Titel ist in der jüngsten Zeit ein Werk erschienen, welches als das Product einer erstaunlichen Fülle von Geduld und Arbeit zu bezeichnen ist. Verf. hat es sich angelegen sein lassen, alle bisher bekannt gewordenen und untersuchten organischen Verbindungen mit Angabe der Schmelzpunkte, Siedepunkte, Salze und der darüber vorliegenden Literatur nach der Anzahl der Kohlenstoffatome zu einem übersichtlichen Ganzen zu ordnen. Die Zahl der einfachen und complicirten organischen Körper, welche auf die Weise in dem vorliegenden Werke in Gruppen von C^1 bis C^{204} aufsteigend geordnet sind, beträgt nicht weniger denn 15933. Letztere Zahl dürfte wohl schon zur Genüge andeuten, welchen Aufwand an Zeit und Arbeit diese tabellarische Zusammenstellung erfordern musste.

Der Zweck des Werkes ist ein sehr naheliegender: es soll das Aufsuchen einer organischen Verbindung und der dazu gehörigen Literatur möglichst erleichtern, sowie verhindern, dass dem Suchenden diese oder jene in der Literatur verstreute Angabe entgehe.

Verf. hebt zwar mit Recht in der Vorrede hervor, dass dem in obiger Richtung bisweilen empfundenen Mangel bereits mehr oder minder durch

das Erscheinen des vortrefflichen Handbuchs von Beilstein abgeholfen sei, trotzdem dürfte die vorliegende Arbeit in Rücksicht auf ihre sorgfältige Anfertigung, ihre Uebersichtlichkeit und leichte Handhabung denjenigen willkommen sein, welche auf dem Gebiete der wissenschaftlichen Chemie ihre Thätigkeit entfalten.

Die vorliegende chemische Literatur ist in dem Richter'schen Werke bis Mitte Mai 1883 berücksichtigt, und zwar sind die Literaturquellen nach Angabe des Vorworts vom Verf. mit wenigen Ausnahmen eigenhändig nachgeschlagen worden, so dass etwaige Fehler nur auf Schreib- oder Druckfehler zurückzuführen sind. Soweit bei der Durchsicht eines derartigen Tabellenwerks eine Controle desselben möglich ist, haben sich die unter den einzelnen empirischen Formeln zusammengestellten Verbindungen als vollständig und die beistehend vermerkten Literaturangaben sich als richtig herausgestellt. Sollte auch hie und da ein Körper oder eine Literaturangabe fehlen, was ja selbst bei der sorgfältigsten Bearbeitung kaum zu vermeiden ist, und was bei der rapiden Production an neuen organischen Verbindungen naturgemäss über kurz oder lang eintreten muss, so dürfte dies die Brauchbarkeit des Werkes doch nur wenig schmälern. Die vom Verf. gewählte Anordnung des von ihm bearbeiteten umfangreichen Materials ist als eine durchaus zweckentsprechende zu bezeichnen.

Halle a/S. *E. Schmidt.*

Supplement zu der zweiten Ausgabe der Pharmacopoea Germanica für Apotheker, Aerzte, Medicinalbeamte, Drogisten von D. B. Hirsch, Apotheker. R. v. Decker's Verlag, Berlin 1883.

Kein practischer Apotheker konnte beim Durchlesen der neuen Pharmacopöe auch nur einen Augenblick darüber im Zweifel sein, dass ein Supplement zu derselben von irgend einer Seite herausgegeben werden müsse, denn bevor die deutschen Aerzte sich bei ihren Verordnungen innerhalb des Rahmens der neuen Pharmacopöe halten werden, wenn dies überhaupt geschieht, dürfte manches Jahr vergehen. Irgend welche Normen müssen aber auch für die von der Pharmacopöe nicht mehr oder noch nicht recipirten, gleichwohl aber im Gebrauch befindlichen Arzneikörper existiren. Es war daher ein durchaus im Bedürfnisse begründetes und zeitgemässes Unternehmen, dass uns von mehreren und zwar bewährten Autoren auf diesem Gebiete solche den allzu knapp gerathenen Arzneischatz der Pharmacopöe ergänzende Werke geboten wurden. Noch viel besser würde es gewesen sein, wenn sich beide Verfasser, Schlickum und Hirsch, zur gemeinschaftlichen Herausgabe eines solchen Buches vereinigt hätten, denn wir stehen jetzt vor der leidigen Thatsache, dass in manchen Vorschriften, worunter auch solche zu stark wirkenden Mitteln, die wünschenswerthe völlige Uebereinstimmung fehlt, wie beispielsweise bei Aether phosphoratus und Emplastrum Opii.

Es wird da, wenn die Existenz eines Supplements, dessen Bedeutung mit derjenigen eines Manuale pharmaceuticum à la Hager durchaus nicht zusammenfällt, ihren vollen Nutzen bewähren soll, wohl nichts anderes übrig bleiben, als dass von irgend einer Seite, sei es von derjenigen der in Bildung begriffenen Pharmacopöecommission des deutschen Apothekervereins oder von einer anderen, ein bestimmtes Supplement für maassgebend oder, wenn man lieber will, für officiös erklärt wird.

Das Supplement von Hirsch, welches uns heute in seiner ersten Hälfte, welche von Acetonum bis Liquor Gutta-Percha reicht, zur Beurtheilung vorliegt, während die zweite noch im September erscheinen soll, zeigt einen besonderen und in gewissem Sinne von der vorausgegangenen „Vergleichenden Uebersicht zwischen der ersten und zweiten Ausgabe der Pharmacopoea

Germanica“ desselben Autors beeinflussten Charakter. Es beschränkt sich nicht sowohl darauf, unter den existirenden Vorschriften und Beschreibungen je eine bestimmte herauszugreifen, sondern hat auch auf diesem Gebiete eine vergleichende Zusammenstellung der verschiedenen Angaben mit Quellenbezeichnung sich zur Aufgabe gestellt, wodurch das Ganze einen mehr universellen Charakter gewonnen hat, welcher vielfach an denjenigen einer Universal-Pharmacopöe erinnert, im concreten Falle aber den einzelnen Apotheker vor die Wahl stellt, ob er ein bestimmtes Präparat nach der russischen, preussischen, dänischen, schweizer Pharmacopöe oder etwa nach einer Angabe von Schacht machen will.

An Reichhaltigkeit lässt die vorliegende Arbeit nichts zu wünschen übrig, Druck und Format sind die gleichen und gleich angenehmen wie bei der „Vergleichenden Uebersicht“, als deren zweiten Theil man das Werk anzusehen geneigt ist. Hier wie dort ist von Abbildungen gänzlich Umgang genommen. *Vulpius.*

Pharmakognosie des Pflanzenreichs von F. A. Flückiger. Zweite Auflage. Dritte Lieferung. Berlin 1883. R. Gaertner's Verlagsbuchhandlung. Hermann Heyfelder. XV. S. und S. 601 bis 1049.

Die vorliegende Schlusslieferung des Werkes beginnt mit der zur zweiten Reihe des zweiten Kreises gehörenden Blattorganen und zwar mit der Unterabtheilung „B. Blätter und (zum Theil blühende) Kräuter.“ Es werden dieselben nach ihrem Geschmack weiter eingetheilt; dann folgen: C. Blüthen, Blüthenstände und Blüthentheile. Unter IV schliessen sich die Früchte an, welche nach Abhandlung von Fruchtschalen und Fruchtmus, in vier Unterabtheilungen aufgeführt sind. Die Samen und Samentheile (V) sind ebenfalls nach Geschmackseigenschaften eingetheilt; Macis, als Samenanhängsel, ist Gegenstand der letzten Abhandlung.

Willkommen werden die Notizen sein, welche Verf. in einem Anhange von S. 982—1023 zur Kenntniss einiger der öfter im Texte erwähnten Werke und Schriftsteller aus älterer Zeit giebt. Das sehr reichhaltige Sachregister endet S. 1049. Auf einen nicht berichtigten Druckfehler beim Crocus S. 732 mag aufmerksam gemacht werden, „dass eine Arbeiterin in 14 Tagen **3¾ kg.** Narben liefert, welche **275 kg.** trockne Waare geben.“

Die bei Ankündigung der früheren Lieferungen hervorgehobenen Vorzüge finden sich in der Schlusslieferung in unvermindertem Maasse; die Mittheilungen über Vegetationsbedingungen, Handelsverhältnisse, die geschichtlichen Nachrichten und sorgfältigen Quellenangaben verleihen ein besonderes Interesse, so dass das Studium dieses Werkes Allen denen, welche sich mit den neueren Forschungen im Gebiete der Pharmakognosie bekannt machen wollen, zur Freude gereichen wird.

Bissendorf, October 1883. Dr. *R. Kemper.*

Halle a. S., Buchdruckerei des Waisenhauses.

C. Bücherschau.

Von dieser Zeitschrift erscheint monatlich ein Heft von 5 Bogen. Zwölf Hefte bilden einen Band. Ladenpreis für den Jahrgang 18 Reichsmark.

Empfangsanzeige.

Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft 13.
Repertor. für analytische Chemie 18.
Chemikerzeitung 73—80.
Pharmaceut. Centralanzeiger 37—40.
- Centralhalle 37—40.
Industrieblätter von Jacobsen 37—40.
Deutsche Apothekerzeitung 36—39.
Centralblatt f. Agriculturchemie 9.
Pharmaceut. Zeitschrift für Russland 35—37.
Zeitschrift des Allg. Oestr. Apothekerver. 26, 27.
Schweizer. Wochenschrift für Pharmacie 26—36.
Annal. de Chimie et Physic. 8.
Journal de Pharmacie et de Chimie 10.
Repert. de Pharmacie par Lebaigue 9.
L'Union pharmaceutique 9.
Journ. de Pharmacie d'Anvers 9.
Nieuw Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland 10.
The pharmaceut. Journ. and Transact. 689—92.
The Chimist and Druggist 9.
American Journal of Pharmacie 9.
New Remedies of Materia medica 9.
Deutsch-amerikan. Zeitung 12, 13.
L'Orosi 9.
Chemisch-technischer Centralanzeiger 1.
Czasopismo 17, 18.
New Idea 7.
Loebisch's Med.-chirurg. Rundschau. 9.
Dietsch, O., Nahrungsmittel u. Getränke. 4. Aufl.
König, J., Menschl. Nahrungsmittel. 2. Aufl. II.
- - - - Geldwerth. 3. Aufl.
Wenghoeffer, L., Anorgan. Chemie. 1. Abth.
Bachmann, O., moderne Mikroscop.
Philadelph. College of Pharmacie, Annal. Repert. 1882—83.
College of Pharmacie of New-York, Annual Report. 1883.
Avenarius, Carbolineum.
Therapeutic. Gazette 9.
Marpmann, G., Spaltpilze.
Liesegang, E., Heliochromie.
The Druggist Circular 9.

Jena, den 20. October 1883. *E. R.*

Halle a. S., Buchdruckerei des Waisenhauses.

ARCHIV

DER

PHARMACIE.

Zeitschrift

des

Deutschen Apotheker-Vereins.

10. Jahrgang.

Bd. 221, Hft. 11.
(Dritte Reihe. Bd. 21. Hft. 11.)

Herausgegeben vom Vereins-Vorstande unter Redaction

von

E. Reichardt.

November.

Mit Beiblatt No. 10,

enthaltend die Bekanntmachungen des Vorstandes.

Im Selbstverlage des Vereins.

In Commission der Buchhandlung des Waisenhauses in Halle a/S.

1883.

Redaction geschlossen am 20. November. Ausgegeben am 27. November 1883.

Nachricht.

Es wird gebeten, alle Beiträge für das Archiv an den Redacteur desselben, Hrn. Professor Dr. E. Reichardt in Jena, alle die Verwaltung des Archivs und die Mitgliederliste betreffenden Nachrichten an die „Archiv-Verwaltung“ z. Z. Hrn. Med. Ass. Pusch in Dessau einzusenden.

Inhalt.

A. Originalmittheilungen.

B. Monatsbericht.

ARCHIV DER PHARMACIE.

21. Band, 11. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Natriumhypobromit als Reagens zur qualitativen und quantitativen Bestimmung des Ammoniakharzes.

Von P. C. Plugge.

(Untersuchungen aus dem pharmaceut.-toxicologischen Laboratorium der Universität Gröningen.)

Picard fand im Jahre 1852, dass Natriumhypochlorit ein empfindliches Reagens auf Ammoniakharz ist. Fügt man, wie er angiebt, einige Tropfen des Hypochlorits zu einer alkoholischen Ammoniakharzlösung, so entsteht augenblicklich eine rothe Farbe, die sehr empfindlich, doch nicht standhaft ist. Nach Picard verschwindet jene Farbe beim Zutritt der Luft, bei der zu reichlichen Hinzufügung des Hypochlorits und bei der Anwesenheit von Säuren, wodurch Chlorgas frei wird. Er wies nach, dass freies Chlor, Jod, Chromsäure, salpeterige Säure und Salpetersäure, die Lösung unverändert lassen, bewies, dass die Reaction nicht mit dem Gummi, wohl aber mit dem in Aether löslichen Harze erhalten wird und constatirte endlich noch, dass die anderen Umbelliferen-Harze diese Reaction nicht zeigen. Bevor mir die hier mitgetheilten Einzelheiten aus Picard's Untersuchungen bekannt waren und ich nur die kurze Erwähnung der Reaction in Hager's Comm. z. Ph. G. p. 225 kannte,[1] habe ich mich mit einer eingehenderen Untersuchung dieser Reaction beschäftigt und dabei bestätigt gefunden, was sich mir

1) Es ist mir ungeachtet vieler Versuche nicht gelungen zu erforschen, wo Picard seine Untersuchungen publicirt hat. Bei all meinen darauf bezüglichen Nachforschungen habe ich nichts gefunden, als eine kurze Erwähnung dieser Untersuchung im Handb. von Muspratt-Kerl. 2. Bd. p. 1570, dem ich die oben erwähnten Einzelheiten entnehme.

später als schon von Picard constatirt erwies. Bei der Untersuchung nach dem Einflusse anderer Oxydationsmittel auf Ammoniakharz fand ich, dass die von Picard genannten Stoffe: Chlor, Jod, Chromsäure, salpetrige Säure und Salpetersäure die Lösung des Harzes nicht färben, auch zeigte sich mir, dass die Lösung des Wasserstoffperoxyds die Harzlösung unverändert lässt.

Hingegen fand ich, was Picard nicht wahrgenommen zu haben scheint, dass auch durch Hinzufügung einiger Tropfen Bromwassers zu der alkalischen Lösung des Ammoniakharzes, eine prächtig violett-rothe Farbe entsteht. Diese Rothfärbung tritt noch bei äusserst geringen Quantitäten Harz auf und ist daher ein sehr empfindliches Reagens auf jenen Stoff. Die Farbe, die schon durch Nuance und grössere Empfindlichkeit von der mit Hypochlorit abweicht, differirt auch noch dadurch, dass sie noch weniger stabil ist. Dieser letzte Umstand eignet die Bromlösung, wie wir näher nachweisen wollen, gerade zur quantitativen Bestimmung des Ammoniakharzes.

Nach einigen vorläufigen Versuchen kam mir als Reagens am geeignetsten vor die sogen. Bromlauge,[1] erhalten durch Lösung von 30 g. reinen Natriumhydroxids in destillirtem Wasser, wohinzu unter Abkühlung 20 g. Brom gefügt und danach alles zu 1 Liter Flüssigkeit verdünnt wurde.

Fügt man einige Tropfen dieser Bromlauge zu einer Lösung des Ammoniakharzes in verdünnter Natronlauge (auch in der alkoholischen oder ätherischen Lösung des Harzes), oder befeuchtet man mit diesem Reagens eine Spur des Harzes, die zurückgeblieben ist nach der Verdunstung einiger Tropfen der ätherischen Lösung auf einem Porzellandeckel, so tritt die Reaction sehr schön auf.

Fügt man die Bromlauge langsam und tropfenweise zu der alkalischen Harzlösung, dann sieht man, dass die rothe Farbe anfangs augenblicklich verschwindet (die Flüssigkeit wird dann blassgelb) um allemal, nach Hinzufügung eines neuen Tropfens wieder aufzutreten. Darauf folgt ein Stadium, worin die rothe Farbe einige Sekunden fortdauert, aber wiederum ganz verschwindet, sobald man sie umschüttelt und einige Augenblicke wartet. Fügt man nun von der Bromlauge noch mehr hinzu, so tritt die rothe Farbe stets weniser intensiv auf und endlich erreicht man den Punkt, da ein neuer

---

1) Der Kürze wegen will ich mich für die alkalische Bromlösung weiter dieses Namens bedienen.

Tropfen des Reagens keine Rothfärbung mehr verursacht, die Flüssigkeit aber rein gelb lässt.

Um zu bestimmen, welchem der Bestandtheile des Ammoniakgummiharzes diese Reaction eigen ist, wurden folgende Versuche angestellt.

1 g. Pulver von Gummiharz, vermischt mit 20 g. reinem Sandes, wurde in einem Soxhlet's Apparat vollkommen mit Aether extrahirt. Die nach diesem Auszuge zurückgebliebene Masse wurde mit Wasser gekocht und das Filtrat, nach Abkühlung, mit Bromlauge untersucht. Es entstand dabei gar keine Färbung, woraus also erhellt, dass die Reaction nicht abstammt vom Gummi oder von andern in Aether unlöslichen und in Wasser löslichen Bestandtheilen. Das Residuum nach der Eindunstung der ätherischen Lösung zeigte hingegen die Rothfärbung sehr stark.

Um weiter nachzugehen, ob das ätherische Oel auch durch die Bromlauge gefärbt wird, destillirte ich 20 g. Pulver von Gummiharz mit Wasser und untersuchte sowohl das Wasser, worin das ätherische Oel gelöst war, wie auch das durch Aether aus einem andern Theile des Destillates ausgeschüttelte Oel. In keinem von diesen Fällen erhielt ich Rothfärbung. Die Reaction schien also vom Harze abzuhängen.

Zur Bestimmung der Empfindlichkeit der Reaction gebrauchte ich eine ätherische Lösung mit 0,2662 % Harz. Das Eindunstungsresiduum aus 1 Tropfen, d. h. 0,00005 g. Harz gab, nach Uebergiessen mit Bromlauge, noch eine intensive Rothfärbung, woraus erhellt, dass man auf diese Weise sogar noch eine geringere Quantität des Harzes wird nachweisen können.

Zum nämlichen Zwecke wurde auch Gebrauch gemacht von einer Lösung, die 0,2652 g. Harz in 100 C.C. Normal-Natronlauge enthielt. 5 C.C. dieser Lösung wurden mit Wasser zu 500 C.C. verdünnt. Von dieser 1/37707-Lösung war 1 C.C. d. h. 0,0000265 g. Harz hinreichend, eine starke Rothfärbung zu erzielen. Wurde diese Lösung noch 5 Mal verdünnter genommen, d. h. 1/188535, dann erhielt ich, besonders in einer grösseren Quantität Flüssigkeit, noch eine deutliche, doch schnell vorübergehende Reaction.

Wurde das Reagens auf die nämliche Weise verwendet bei den Lösungen von anderen Harzen oder Gummiharzen, dann erhielt ich keine derartige Rothfärbung. Untersucht wurden: Asa foetida,

Galbanum, Benzoë, Mastix, Sandarak, Lacca, Resina Pini, Succinum, Scammonium, Olibanum, Jalappa u. s. w.

Aus diesen Resultaten könnte schon abgeleitet werden, dass man das Ammoniakgummiharz in Mischungen mit anderen Gummiharzen, in gemischten Arzneimitteln u. s. w. vermittelst dieses Reagens würde nachweisen können. Um dies aber noch eingehender darzuthun, wurden Mischungen gemacht:

a) Von gleichen Theilen Ammoniacum, Galbanum, Scammonium, Olibanum und Jalappa.

b) Von Ammoniacum mit der zehnfachen Quantität Galbanum.

c) Von Galbanum mit 1 % Ammoniacum.

Wurden derartige Mischungen mit Aether extrahirt und die Verdunstungsresiduen der ätherischen Lösungen in verdünnte Natronlauge oder in Alkohol aufgenommen, so erhielt ich stets Flüssigkeiten, die bei Vermischung mit der Bromlauge mehr oder weniger intensiv roth gefärbt wurden.

Es lässt sich also vermittelst dieses Reagens noch leicht 1 % Ammoniakgummiharz in Mischungen entdecken.

Quantitative Bestimmung.

Den Umstand, dass bei der oben umschriebenen Reaction, wenn man die Bromlauge langsam hinzutröpfelt, eine prächtig rothe Farbe entsteht, die anfangs fast augenblicklich verschwindet, später weniger leicht weggeht, sodass sie wenigstens einige Sekunden sichtbar ist, um alsdann, wenn man noch mehr hinzufügt, schnell an Intensität abzunehmen und endlich gar nicht mehr aufzutreten (Ende der Reaction), meinte ich auch der maassanalytischen Bestimmung des Ammoniakharzes dienlich machen zu können. Die bei einer sehr grossen Anzahl Versuche gemachte Erfahrung hat meine Erwartung bestätigt. Als Titrirflüssigkeit gebrauchte ich die oben beschriebene Bromlauge (30 g. NaOH und 20 g. Brom, mit Wasser zu 1 Liter verdünnt) oder zuweilen auch die bis zu $^1/_{10}$ verdünnte Bromlauge.

Um zu bestimmen, mit wieviel Ammoniakharz ein C.C. jener Bromlauge übereinstimmt, wurde von dem durch Aether ausgezogenen und bei 120° getrocknetem Harze mit Normal-Natronlauge eine Lösung bereitet, die 5 Millig. per C.C. enthielt. Durch einige bis

auf 0,1 und 0,2 C.C. entsprechenden Bestimmungen, mit je 50 und 100 C.C. der Harzlösung wurde ermittelt, dass 1 C.C. von der gebrauchten Bromlauge übereinstimmte mit 13,7 Millig. Ammoniakharz. Mit der also festgestellten Bromlauge wurde nun wiederholt in Lösungen von verschiedener Stärke der Harzgehalt bestimmt und nachgewiesen, dass diese Bestimmungsmethode sehr brauchbar ist. Deutlich erhellt dies aus nachfolgender Tabelle.

Abgewogene Quantität Harz in der alkalischen Lösung.	Durchschnittliche beim Titriren gebrauchte Anzahl C.C. Bromlauge.	Durch Titriren gefundene Quantität Harz.
a) 100 C.C. Lösung mit 500 Millig. Harz . .	36,5 C.C.	500,05 Millig.
b) 100 C.C. Lösung mit 473 Millig. Harz . .	34,5 -	472,62 -
c) 50 C.C. Lösung mit 100 Millig. Harz . .	7,2 -	98,64 -
d) 100 C.C. Lösung mit 265,2 Millig. Harz .	20,4 -	269,90 -
e) 50 C.C. Lösung mit 171,75 Millig. Harz .	13,2 -	174,63 -

Der grösste Fehler, bei d., beträgt also 4,7 Millig. oder 1,77 %; bei e 2,88 Millg. oder 1,66 %. Durch eine Anzahl Bestimmungen bei Temperaturen von 20° und 30° C. wurde nachgewiesen, dass die Temperatur der Flüssigkeit innerhalb dieser Grenzen das Endresultat nicht beeinflusst.

Ebensowenig war eine 2—4fache Verdünnung der Harzlösung oder der Gebrauch der verdünnten Bromlauge von merkbarem Einfluss auf das Resultat der Titrirung.

Nachdem also dargethan war, dass sich das Ammoniakharz in der reinen, alkalischen Lösung genau bestimmen lässt, wurde auch untersucht, ob sich mit diesem Reagens der Harzgehalt direct im Gummi-Resina Ammoniacum bestimmen lässt. Dazu wurden die zwei folgenden vergleichenden Versuche angestellt:

1) Von dem zu feinem Pulver geriebenen Gummiharze wurde genau 1 g. abgewogen und mit Normal-Natronlauge digerirt, bis fast vollkommene Lösung gefolgt war (die Flüssigkeit immer ein wenig opalisirend oder schwach trübe) und dann alles bis zu 250 C.C. verdünnt. Von dieser Flüssigkeit wurden dann allemal, mit der Brom-

lauge von bekannter Stärke, 50 und 100 C.C. titrirt und aus der durchschnittlichen Anzahl der gebrauchten C.C. der Harzgehalt berechnet.

2) Um zu wissen, ob der sub 1. gefundene Harzgehalt wirklich der richtige sei, wurde nun, von demselben Pulver des Gummiharzes, ein anderer Theil mit Aether, oder auch wohl hintereinander mit Petroleumäther und Aether ausgezogen und das Verdunstungsresiduum aus jenen Lösungen, nach Trocknen bei 120° C. zur Entfernung des ätherischen Oels und des Wassers, gewogen. Dieser Auszug geschah stets, indem ein 1 g. Pulver von Gummiharz, gemischt mit 20 g. reinen Sandes solange in einem Soxlet's Apparat deplacirt wurde, bis der Aether nichts mehr aus jener Mischung löste.

Die Resultate jener vergleichenden Bestimmungen, welche nächstfolgende Tabelle enthält, liefern den Beweis, dass in der That auf jene Weise der Harzgehalt im Gummiharz sich ziemlich genau bestimmen lässt.

Durch Bestimmung in der alkalischen Lösung des Gummiharzes mit Bromlauge.	Durch Auszug des Pulvers in einem Soxhlet's-Apparat.	Bemerkungen.
a) 66,15 % Harz	64,24 % Harz	Der Auszug geschah mit Aether
b) 66,81 - -	66,60 - -	- - - - -
c)	65,76 - -	- - - - Petroleumäther v. 40° à 50° C. Siedep. u. darnach mit Aether.

Indem durch oben beschriebene Versuche zur qualitativen Untersuchung nach Ammoniakgummiharz in Mischungen mit anderen Gummiharzen erwiesen war, dass man in der That kleine Quantitäten des erstgenannten Gummiharzes in Mischungen nachweisen kann, hoffte ich auch, vermittelst der titrirten Bromlauge die Quantität in derartigen Mischungen quantitativ festsetzen zu können. Dazu wurden folgende Versuche angestellt:

1) Eine Mischung von 0,3 g. G. R. Ammon. und 0,7 g. G. R. Galbanum wurde in Normal-Natronlauge zu einem Volumen von 250 C.C. so gut wie möglich in Lösung gebracht. Die trübe Flüssigkeit (Galbanumharz ist viel schwerer als Ammoniakharz und auch

nicht vollständig löslich in Natronlauge) wurde jetzt mit Bromlauge titrirt und aus der gebrauchten Anzahl C.C. berechnet, dass die Mischung 55 % Ammoniakgummiharz enthielt, statt 30 % wie wirklich der Fall war.

2) Bei einem zweiten Versuche wurde eine Mischung von 0,5 g. Ammoniacum, 0,5 g. Galbanum und 20 g. reinen Sandes vollkommen extrahirt mit Aether in einem Soxhlet's Apparat. Die Aetherlösung liess nach Eindunstung ein Residuum zurück, das nach Trocknen bei 120° C. 0,6755 g. betrug. Diese 0,6755 g. gemischten Harze wurden so vollständig wie möglich in Normal-Natronlauge gelöst, zu einem Volumen von 100 C.C. (Es blieb ein wenig Harz [Galbanumharz] ungelöst, das aber, wie sich mir ergab, bei der Untersuchung seiner alkoholischen Lösung nicht durch Bromlauge gefärbt wurde.) Die 100 C.C. Lösung enthält also das Ammoniakharz aus 0,5 g. G. R. Ammoniac. eine Quantität, die im günstigsten Falle (siehe die Tabelle) 0,333 g. betragen könnte.

Bei der Titrirung mit einer Bromlauge, wovon 1 C.C. übereinstimmte mit 13,23 Millig. Ammoniakharz, wurden verwendet zu 25 C.C. der Lösung 10,1 C.C. Bromlauge; zu 50 C.C. Lösung 20,5 C.C. Bromlauge, d. h. durchschnittlich zu den 100 C.C. Lösung 40,8 C.C. Bromlauge.

Die nach dieser Bestimmung berechnete Quantität betrug also $13{,}23 \times 40{,}8 = 539{,}8$ Millig. Harz statt der 333 Millig., die wirklich anwesend waren, und die daraus berechnete Quantität Gummiharz in der Mischung ist 81 % statt der 50 %, die abgewogen wurden.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich hinlänglich, dass die Bromlauge nicht benutzt werden kann zur Bestimmung der Quantität des Ammoniakgummiharzes in Mischungen mit Galbanum. Dieses täuschende Resultat, das, wie wir uns durch absichtliche Versuche überzeugten, nicht davon die Folge ist, dass auch das Galbanumharz durch Bromlauge rothgefärbt wird (weder die alkalische noch die alkoholische Lösung des Galbanumharzes färben sich durch Bromlauge), ist dennoch in anderer Hinsicht von Belang. Dass bei gleichzeitiger Anwesenheit des Galbanumharzes soviel mehr Bromlauge gebraucht werden muss, um das Ende der Reaction zu erreichen, weist doch meines Erachtens darauf hin, dass auch das Galbanumharz — wiewohl ohne Auftreten der Farbe — durch das Reagens verändert wird. Zu der unsichtbaren Veränderung, welche das Galbanumharz zu erleiden scheint, wird eine ansehnliche Quantität

Bromlauge erfordert, die vielleicht aus dem zuletzt genannten Harze ein derartiges Umsetzungsproduct bildet, wie unter gleichen Umständen aus dem Ammoniakharze entsteht. Das negative Resultat bei dieser Bestimmung regt also an zu einer näheren Untersuchung von dem Einfluss der Hypobromite auf Galbanumharz.

Wie sich in der hier besprochenen Hinsicht andere Gummiharze und Harze verhalten, ob es möglich wäre, das Ammoniacum in Mischungen mit anderen Gummiharzen als Galbanum zu bestimmen, wurde noch nicht von mir untersucht.

Wiewohl durch die obenbeschriebenen Versuche erwiesen wurde, dass nur der in Aether lösliche Theil des Ammoniakgummiharzes sich durch Bromlauge färbt, habe ich dennoch, in Rücksicht auf eine nähere Untersuchung nach der chemischen Wirkung bei dieser Reaction, nachzuweisen versucht, dass diese Färbung in der That herkommt vom Harze selbst und nicht von einem andern, etwa gleichzeitig in den Aether aufgenommenen Stoff. Letzteres dürfte man nämlich anzunehmen versucht sein beim Lesen von Hirschsohn's Mittheilung über Ammoniacumuntersuchung.[1] Er sagt: Aether zieht aus dem gewöhnlichen Ammoniak stets einen in Wasser löslichen Körper aus, welcher in seinem Verhalten gegen Eisenchlorid, Chlorkalk etc. sich wie Phloridzin oder Phloretin verhält."

Indem sich nun Chlorkalk und Bromlauge ziemlich gleich benehmen in ihrem Verhalten gegen den Ammoniacum-Abzug, bestand also, gesetzt dass Hirschsohn's Behauptung richtig wäre, die Möglichkeit, dass auch der durch Bromlauge gefärbte Stoff aus dem Aetherresiduum in Wasser aufgenommen würde.

Wenn es in der That nicht das Harz selbst ist, das durch Bromlauge rothgefärbt wird, sondern ein in Wasser löslicher Stoff, so wird natürlich das mit Wasser ausgezogene Harz entweder gar nicht mehr, oder wenigstens in geringerem Maasse durch die Bromlauge sich färben müssen. Unter dieser Voraussetzung untersuchte ich ein Ammoniakharz, das erhalten war durch Auszug mit Aether von dem schon vorher mit Petroleumäther extrahirten Gummiharze. Zu 100 C.C. Lösung dieses Harzes in Normal-Natronlauge, enthaltend 473 Millig. Harz wurden beim Titriren mit Bromlauge (1 C.C.

---

1) Jahresber. üb. d. Fortschritte d. Pharmacogn., Pharmacie und Toxicologie. Bd. X. (1875). pag. 117.

= 13,7 Millig.) 34,5 C. C. gebraucht und also gefunden 472,62 Millig. Nun wurde ein anderer Theil der nämlichen Auflösung mit verdünnter Salzsäure sauer gemacht, wobei das Harz sich abtrennte, jedoch die Flüssigkeit opalisirend blieb. Sogar nach wiederholtem Filtriren dieser Flüssigkeit durch ein doppeltes Filtrum war es noch ein wenig opalisirend. Fügte man zu jener filtrirten wässerigen Flüssigkeit Natronlauge bis zur alkalischen Reaction und sodann einige Tropfen der verdünnten Bromlauge, so entstand eine schwache, doch deutliche Rothfärbung. Bei Titrirung von 50 C. C. dieser Flüssigkeit wurde aber kaum $^1/_3$ C. C. Bromlauge gebraucht.

Nach Abwaschung mit Wasser, bis die herablaufende Flüssigkeit nicht mehr durch Bromlauge gefärbt wurde, löste ich das also gereinigte Harz zum zweiten Male in Natronlauge und präcipitirte daraus das Harz von neuem mit verdünnter Salzsäure. Auch jetzt wurde das Harz wieder abgeschieden aus einer Flüssigkeit, die opalisirend war, nach Filtrirung mit Bromlauge sich deutlich roth färbte und bei quantitativer Untersuchung zu einer gleichen Quantität Flüssigkeit wieder dieselbe Menge Bromlauge (ca. $^1/_3$ C. C.) forderte.

Das präcipitirte und mit Wasser gut abgewaschene Harz wurde getrocknet, in Aether aufgenommen und diese ätherische Lösung in einem abgewogenen Kölbchen verdunstet. Die Wägung ergab mir gerade 100 Millig., dem also gereinigten Harz entsprechend. Zu dieser Quantität Harz, gelöst in 50 C. C. Normal-Natronlauge, wurden jetzt beim Titriren gebraucht 7,2 C. C. Bromlauge, deshalb gefunden 13,7 × 7,2 = 98,64 Millig. Harz.

Später habe ich diese Untersuchung noch einmal ganz auf die nämliche Weise wiederholt. Vom gereinigten Harz wurden 343,5 Millig. gelöst in 100 C. C. Normal-Natronlauge. Zu 50 C. C. dieser Solution enthaltend 171,75 Millig. Harz wurden erfordert 13,2 C. C. Bromlauge (1 C. C. = 13,23 Millig.), deshalb gefunden 13,23 × 13,2 = 174,63 Millig.

Die bei dieser Bestimmung gemachten kleinen Fehler, das erste Mal 1,36 % zu wenig, das zweite Mal 1,66 % zu viel, deuten schon dadurch, dass sie nicht im nämlichen Sinne ausfielen, hinreichend an, dass diese der Methode eigen sind. Dadurch wird also bewiesen, dass bei der durch Aether aus dem Ammoniakgummiharze ausgezogenen Masse nicht ein in Wasser löslicher Stoff, sondern in Wirklichkeit das Harz selbst jene Rothfärbung verursacht.

Die geringe Rothfärbung, die wir am wässerigen Filtrat constatirten, ist ohne Zweifel von Spuren gelösten Harzes abhängig; wie wir berechneten, würde dies in unserem Falle nur circa $^1/_{15000}$ betragen.

Indem es also erwiesen ist, dass die Reaction von einer Wirkung der Bromlauge auf das reine Harz herrührt, bleibt noch die Frage zu erledigen, welcher chemischen Veränderung das Auftreten der rothen Farbe zuzuschreiben sei. Indem aber die rothe Verbindung so äusserst variabel ist, dass sie unmöglich als solche isolirt werden kann, wird man in dieser Hinsicht sich nur aufklären können durch ein vergleichendes Studium des ursprünglichen reinen und des mit Bromlauge behandelten Harzes.

Um das letzterwähnte Harz zu erhalten, habe ich aus einer grossen Quantität Flüssigkeit, gesammelt beim Titriren des Harzes, das durch Bromlauge veränderte Harz mit verdünnter Schwefelsäure, präcipitirt, das Präcipitat abgewaschen mit Wasser, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr getrübt wurde durch eine Lösung von $BaCl^2$ und $AgNO^3$, und darnach das Präcipitat getrocknet.

Dieses getrocknete Harz, das ein wenig dunkler gefärbt war als das ursprüngliche, differirte von dem letzteren u. a. darin, dass es schwer und nicht vollständig löslich war in Aether, schwer in starker, leichter in verdünnter Natronlauge zu einer roth gefärbten Lösung und endlich dass, wie wohl selbstverständlich, die Lösung in Natronlauge nicht mehr gefärbt wird durch Bromlauge. Die Eigenschaften des mit Bromlauge behandelten Harzes weichen also in mehreren Hinsichten von denen des ursprünglichen Harzes ab. Welchem Umstande dies zuzuschreiben sei, ob man zu thun habe mit einem Oxydationsproduct, ein Bromsubstitutionsproduct, oder auch wohl mit einem Stoff, der zugleich Oxydations- und Bromsubstitutionsproduct ist, kann allein durch vergleichende Elementar-Analysen des ursprünglichen und veränderten Harzes festgestellt werden. Indem ich die Untersuchung später in dieser Richtung auszudehnen gedenke, habe ich nun schon einen vorläufigen Versuch angestellt, zu untersuchen, ob das veränderte Harz auch Brom enthalte.

Dazu habe ich das oben erwähnte, durch Schwefelsäure präcipitirte, abgewaschene und getrocknete Harz nochmals gelöst in verdünnter Natronlauge, die Lösung von neuem präcipitirt mit verdünnter Schwefelsäure, das Präcipitat gut abgewaschen und getrocknet, eine

Behandlung, durch welche ich alle etwa anhangenden Spuren Brom zu beseitigen beabsichtigte.

Von dem so erhaltenen trocknen Harze wurde 0,342 g. mit reinem Aetz-Kalk geglüht, die geglühte und abgekühlte Masse aufgenommen in verdünnte, chlorfreie Salpetersäure und die klare Lösung vermischt mit einer Lösung von Silbernitrat. Es entstand ein reichliches Präcipitat, das nach Trocknen und Wägen 0,144 g. betrug, sodass also das durch Bromlauge veränderte Harz 42,1 % AgBr geliefert hatte, oder 17,91 % Brom enthielt.

Um schliesslich noch nachzuweisen, dass dieses Silberpräcipitat wirklich AgBr war, habe ich es nach der Wägung mit der 4fachen Quantität reinen Natriumcarbonats geglüht, die abgekühlte Masse mit Wasser ausgekocht und in dieser Flüssigkeit das Brom nachgewiesen durch Chlorwasser und Schwefelkohlenstoff, Chlorwasser und Chloroform und durch $AgNO^3$-Lösung. Die dabei erhaltenen Reactionen auf Brom waren sehr stark, nicht nur wurde der Schwefelkohlenstoff und das Chloroform stark braun gefärbt, sondern auch schon die wässerige Lösung bei der Hinzufügung des Chlorwassers.

Schliesslich will ich noch hier hinzufügen eine Analyse des Ammoniakgummiharzes (Gummi-Resina Ammoniacum in lacrimis), welches ich bei meinen Untersuchungen gebrauchte. Es enthielt folgende Bestandtheile:

Aetherisches Oel . . .	1,27 %.
Wasser	5,10 -
Aschenbestandtheile . .	2,00 -
Harz	65,53 -
Gummi etc.	26.10 -
	100,00 %.

Das ätherische Oel wurde bestimmt durch langdauernde Deplacirung von Pulver des Gummiharzes in einem Soxlet's Apparat mit Petroleumäther von ca. 40° C. Siedepunkt, Verdunstung des Petroleumäthers in einem trocknen Luftstrom, nach Dragendorff und Osse,[1] Wägen des Rückstandes, darnach langdauernde Erhitzung

1) Dragendorff, Die qualitative und quantitative Analyse von Pflanzen und Pflanzentheilen 1882. p. 20.

auf 120° C. und von neuem Wägen. Der Unterschied jener zwei Wägungen wurde als ätherisches Oel in Anschlag gebracht.

Hierbei muss ich bemerken, dass ausser dem ätherischen Oel durch den Petroleumäther immer auch Harz sich löst, und dass jene Quantität um so grösser ist, als man Petroleumäther von höherem Siedepunkte gebraucht. Einmal bei Anwendung von Petroleumäther, der unter fortwährender Steigung des Siedepunktes von 35° bei mehr als 100° C. destillirte, betrug jene Quantität sogar 30,47 %. Diese Masse bestand aber nur theilweise — 57,8 % — aus dem Harze, das durch Bromlauge sich färbt. Vielleicht dürfte darin ein Zeichen liegen für das Bestehen zweier verschiedenartiger Harze im Ammoniakgummiharze.

Der Wassergehalt wurde bestimmt, indem ich eine abgewogene Quantität Gummiharzpulver so lange auf einem Uhrglase in einem Exsiccator über Schwefelsäure stehen liess, bis kein Gewichtsverlust mehr stattfand. Dies währte vom 11. bis zum 20. Juli.

Die Aschenbestandtheile bestimmte ich durch Glühen einer bestimmten Quantität Gummiharz in einem geräumigen Platintiegel und Wägen des Residuums. Nach langsamer Erhitzung entsteht unter Entweichung von Dämpfen eine Kohle, die bei stärkerem Glühen sehr leicht weiss brennt.

Der angegebene Harzgehalt ist der durchschnittliche Gehalt, berechnet aus den Resultaten dreier genauer Bestimmungen durch Auszug mit Aether im Soxhlet's Apparat.

Bestandtheile.	Bucholz.	Braconnot.	Moss.	Hirschsohn.	Plugge.
Aetherisches Oel	}	}	}	1,43— 6,68 %	1,27 %
Wasser	4,0 %	7,2 %	2,8 %	0,81— 3,27 -	5,10 -
Aschenbestandtheile	}	}	2,3 -	2,02—16,88 -	2,00 -
Harz	72,0 -	70,0 -	68,6 -	47,12—69,22 -	65,53 -
Gummi	22,4 -	18,4 -	19,3 -		} 26,10 -
Bassorin	1,6 -				}
Leimartige Stoffe		4,4 -	5,4 -		}
Extractivstoffe			1,6 -		}
Zucker etc.				1,61— 4,59 -	}
In Wasser lösl. Bestandtheile				11,85—25,74 -	}
Rest				0,81— 3,09 -	

Der Rest, 26,10% wurde nicht näher untersucht, sondern in Anschlag gebracht als Gummi etc. Geben doch andere Untersucher an, dass sie nebst dem Gummi noch grössere oder kleinere Quantitäten Bassorin, leimartige Stoffe, Extractivstoff und Zucker gefunden haben.

Inwiefern meine Analyse mit den von anderen Untersuchern übereinstimmt, ergiebt sich aus der Tabelle auf Seite 812, worin die von Hirschsohn erhaltenen Zahlen die äussersten sind von 19 von ihm untersuchten Handelssorten Ammoniacum.

Ueber das Vorkommen des Andromedotoxins in Andromeda polifolia L.

Von P. C. Plugge.

(Untersuchungen aus dem pharmaceutisch toxicologischen Laboratorium zu Gröningen.)

Nachdem ich im vorigen Jahre aus dem Holze und den Blättern von Andromeda Japonica Thunb. einen giftigen Bestandtheil — Andromedotoxin — abgeschieden hatte[1], habe ich untersucht, ob dieser Stoff auch in der hier wild wachsenden Andromeda polifolia L. vorkomme.

Wiewohl die mir zu Gebote stehende Literatur nur sehr wenig über die toxische Eigenschaften der Andromeda's im allgemeinen erwähnt, kommen darin doch einzelne Andeutungen über die Giftigkeit dieser Pflanzen, zumal der Andromeda polifolia vor, welche mir eine Untersuchung nach dem giftigen Bestandtheile um so erwünschter vorkommen liessen. So spricht z. B. Guibourt[2] von der Andromeda polifolia de Linné, que sa vertu narcotico-âcre rend très-pernicieuse aux moutons.

Um zunächst auszumachen, ob die Pflanze wirklich giftige Eigenschaften besitzt, habe ich einem Kaninchen, das einen halben Tag gefastet hatte, Nachmittags die frische Pflanze (beblätterte Stengel) vorgelegt. Das Thier ass das Kraut gern und gebrauchte, der Abschätzung gemäss, 200 bis 300 g. von der frischen Pflanze.

---

1) P. C. Plugge. Ueber Andromedotoxin, den giftigen Bestandtheilen der Andromeda Japonica Thunb. Dieses Archiv Bd. 221. (1883) p. 1.

2) Guibourt-Planchon. Histoire naturelle dss drogues simples. Paris 1876. III. p. 3.

Abends war noch nichts Abnormales am Thiere zu verspüren, doch am folgenden Morgen fand ich es todt. Die post-mortem Untersuchung zeigte wenig Auffallendes, Magen und Darmschleimhaut waren normal, die Lungen ein wenig hyperämisch und die Blutgefässe des Darmkanals ziemlich stark gefüllt. Das Resultat dieses Versuches deutet folglich an, dass die Andromeda polifolia eine giftige Pflanze ist.

Als vorläufige Versuche wurden auch noch folgende angestellt.

a) 50 g. der zerhackten Pflanze wurden für einige Stunden mit warmem Wasser infundirt, die ausgepresste und filtrirte Flüssigkeit zur Syrupdicke eingedunstet und davon 0,3 C.C. eingespritzt bei einem Frosche (Rana temporaria). Wiewohl anfangs erhöhte Schleimsecretion der Haut und unregelmässige Athemholung wahrgenommen wurden, erholte sich das Thier später vollkommen.

0,4 C.C. der nämlichen Flüssigkeit bei einem Kaninchen subcutan injicirt, erzeugte ebenfalls, mit Ausnahme von zweimaliger Defäcation, keine Vergiftungserscheinungen.

b) 50 g. der zerhackten Pflanze wurden mit 75procentigem Alkohol ausgezogen, die ausgepresste und filtrirte Flüssigkeit zur Extractdicke abgedunstet, dieses Extract mit Wasser ausgezogen und die wässerige Solution abermals zur Dicke eines dünnen Syrups concentrirt. 0,4 C.C. dieser Flüssigkeit bei einem Frosche unter die Haut eingespritzt, verursachte nach 15 Minuten Stillstand der Respiration und wiederholte Brechbewegungen, indem das Thier eine Stunde nach der Injection starb.

c) Aus 147 g. Kraut wurde mit 90procentigem Alkohol ein Infus gemacht und daraus, auf die obenbeschriebene Weise, ein wässeriger Auszug bereitet.

0,4 C.C. dieser Flüssigkeit bei einem Frosche eingespritzt, verursachte unregelmässige Athemholung, später Stillstand der Respiration, brechförmige Bewegungen mit Ausstülpung des Magens in den weitgeöffneten Mund, Reiben mit den Vorderfüssen über den Kopf u. s. w. Erscheinungen, welche auch bei einer Vergiftung mit reinem Andromedotoxin wahrgenommen waren. Nach etwa 36 Stunden starb das Thier.

0,8 C.C. der nämlichen Flüssigkeit bei einem andern Frosche eingespritzt, hatten Vergiftungserscheinungen zur Folge, welche in jeder Hinsicht übereinstimmten mit denjenigen, welche auch durch den Auszug der Andromeda Japonica oder durch die Lösung des

reinen Andromedotoxins hervorgebracht werden. Der Tod stellte sich hier nach einigen Stunden ein.

Durch diese vorläufigen Versuche ist also erwiesen, dass die Andromeda polifolia eine giftige Pflanze ist, dass sie qualitativ die nämlichen Erscheinungen erzeugt wie die Andromeda Japonica, dass aber der Grad der Giftigkeit viel geringer ist als bei letzterwähnter Pflanze. Durch diese toxicologischen Versuche war es ferner wahrscheinlich geworden, dass auch die A. polifolia ihre Giftigkeit dem Vorhandensein des Andromedotoxins verdankt. Um dies näher darzuthun, diente folgende chemische Untersuchung.

750 g. Blätter wurden zweimal während einiger Zeit, ungefähr bei Siedehitze, mit Wasser ausgezogen, die ausgepressten und vereinigten Flüssigkeiten durch Eindunstung ein wenig concentrirt und jene concentrirte Flüssigkeit vollständig präcipitirt mit einer Lösung von neutralem Bleiacetat. Die durch Schwefelwasserstoff von überflüssigem Blei befreite Flüssigkeit, welche lichtgelb von Farbe war, färbte sich bei weiterer Eindunstung dunkelroth. Die rothgefärbte, sauer reagirende Flüssigkeit — 90 à 100 C.C. — wurde sodann in einem Scheidetrichter mit einer grossen Quantität Chloroform geschüttelt. Diese trennte sich leicht von der wässerigen Flüssigkeit ab, wurde nach 24 Stunden gesammelt, durch ein trocknes Filtrum in ein gewogenes Kölbchen filtrirt und sodann das Chloroform abdestillirt. Dieses Residuum der ersten Ausschüttelung, das noch gelb gefärbt war, betrug nach Trocknung im Wasserbade 0,340 g. Bei einer zweiten Ausschüttelung mit Chloroform erhielt ich ein weniger gefärbtes Residuum, das 0,070 g. betrug, indem bei einer dritten Ausschüttelung das Chloroform ganz ungefärbt blieb und diese Lösung nach Verdunstung einiger Tropfen, nur Spuren des Stoffes zurück liess, die vollkommen farblos waren und deshalb zu folgenden chemischen Reactionen benutzt wurden.

Das Verdunstungsresiduum aus 20 Tropfen Chloroformlösung wird durch concentrirte H^2SO^4 rothbraun gefärbt. Diese Farbe, die stundenlang unverändert blieb, wird durch Hinzufügung eines Tropfens concentrirter HNO^3 in lichtgelb verwandelt.

Ein geringes auf einem Wasserbade mit 25procentigem H^3PO^4 erwärmtes Residuum gewährt eine schön violett-rothe Lösung, die sogar nach 24 Stunden noch unverändert ist.

Bei Uebergiessen mit concentrirter HCl entsteht eine gelblich braune Flüssigkeit, die nach einigem Stehen und namentlich nach

geringer Erwärmung auf dem Wasserbade, eine blaue Farbe im centralen Theile der Flüssigkeit zeigt, umringt von einem Kreise von roth-violetter Flüssigkeit.

Bei Erhitzung mit 20procentigem H^2SO^4 auf dem Wasserbade entsteht eine rothe Farbe, unter der Entwickelung eines eigenthümlichen, einigermaassen betäubenden Geruches.

Erwärmt man auf die nämliche Weise etwas von der Flüssigkeit mit verdünntem HCl, dann tritt anfangs auch eine rothe Farbe auf, die aber bei weiterer Verdunstung der Flüssigkeit einer blauen Farbe weicht.

Eine geringe Quantität der Flüssigkeit in concentrirter HNO^3 gelöst und sodann auf dem Wasserbade verdunstet, lässt ein lichtgelb gefärbtes Residuum zurück, das durch Ammoniakdämpfe braun gefärbt wird.

Eine äusserst geringe, fast unsichtbare Quantität des Residuum mit einer Mischung von $K^6Fe^2Cy^{12} + Fe^2Cl^6$ übergossen, färbt sich unmittelbar intensiv blau. Die vollkommene Farblosigkeit und die äusserst geringe Quantität des zur Reaction verwendeten Stoffes lässt wohl keinen Zweifel aufkommen, dass diese Reaction vom reinen Stoffe herkommt.

Ein wenig Residuum, auf einem Porzellandeckel mit ammoniakalischer $AgNO^3$-Lösung übergossen, färbt sich bei gelinder Erwärmung auf dem Wasserbade unmittelbar schwarz.

Fröhde's Reagens färbt den Stoff erst, ebenso wie concentrirte H^2SO^4, rothbraun, bald geht diese Farbe in dunkelbraun über, um sodann nach 2 bis 3 Minuten prächtig blau zu werden.

Bei Kochen mit einer Lösung von molybdänsauren Ammoniak und Salzsäure erhält man eine intensiv blau gefärbte Lösung.

Ein wenig von dem Stoff, in verdünnter Natronlauge gelöst, giebt beim Kochen mit Fehling's Probeflüssigkeit eine sehr geringe Abscheidung von rothem Kupferoxydul.

Wird eine gleiche Quantität des Stoffes eine halbe Stunde mit verdünnter H^2SO^4 im kochenden Wasserbade erhitzt, die rothgefärbte Flüssigkeit mit NaOH alkalisch gemacht und darauf mit Fehling's Probeflüssigkeit gekocht, so ist die Abscheidung des Kupferoxyduls nicht stärker als vor der Behandlung mit verdünnter H^2SO^4.

Indem nun auch noch das Aeussere des Stoffes, die Löslichkeit in mehreren Flüssigkeiten, insofern diese untersucht wurde, sowie

das Verhältniss jener Lösung zu verschiedenen Metallsalzen und allgemeinen Alkaloïdreagentien vollkommen übereinstimmt mit denen des Andromedotoxins, erhalten aus den Blättern der Andromeda Japonica, meine ich auf dem Grunde vom chemischen Verhalten des Stoffes, mit vollkommener Gewissheit annehmen zu können, dass das Andromedotoxin auch die Ursache von der Giftigkeit der Andromeda polifolia ist.

Das 0,340 g. gelb gefärbte Residuum, das die erste Ausschüttelung mit Chloroform lieferte, wurde in 20 C.C. sehr verdünnter Natronlauge gelöst und jene Lösung zu toxicologischen Versuchen auf mehrere Thiere gebraucht.

Qualitativ stimmten die Erscheinungen ganz überein mit denen des aus der A. Japonica erhaltenen Andromedotoxins. Die bei Fröschen beobachteten Erscheinungen bestanden in: Respirationsstörung, später vollständigem Aufhören der Respiration, brechförmigen Bewegungen, wobei der Mund sich so weit wie möglich öffnete und der Magen nicht selten ausgestülpt wurde, weiter Reiben mit den Vorderfüssen über den Kopf, Verlust der willkürlichen und darnach der reflectorischen Bewegung in einem Stadium, worin das Herz noch ziemlich regelmässig klopft, indem endlich in jenem Lähmungszustande der Tod eintritt.

Das Factum, dass diese Erscheinungen ganz mit den nach der Injection des Abzuges der Pflanze wahrgenommenen übereinstimmen, deutet darauf hin, dass die Andromeda polifolia bloss diesem Stoffe ihre Giftigkeit verdankt.

Tauben zeigten als Vergiftungserscheinungen, welche mit den nach dem Eingeben des Stoffes aus A. Japonica wahrgenommenen übereinstimmten, wiederholte Defaecation und Auswerfen der Nahrung aus dem Kropfe. Die verfügbare Quantität Gift reichte aber nicht dazu hin, diese Thiere, eben so wenig wie die Kaninchen, womit experimentirt wurde, letal zu vergiften.

In quantitativer Hinsicht aber stellte sich die Giftigkeit des aus A. polifolia bereiteten Stoffes als viel geringer heraus als die des Andromedotoxins aus der A. Japonica. Um in derselben Zeit und unter gleichen Erscheinungen Frösche zu tödten, musste ich zuweilen eine 10 bis 20mal grössere Quantität anwenden und bei Tauben und Kaninchen erhielt ich nach beigebrachter 8 bis 10mal grösseren Quantität, als die, welche bei den Experimenten mit reinem Andromedotoxin aus A. Japonica tödtend wirkte, keine letale Vergiftung.

Nur hinsichtlich des Giftigkeitsgrades war also der aus A. polifolia erhaltene Stoff von dem aus der A. Japonica verschieden. Zieht man aber in Betracht, dass auch die Wirkung der im Handel vorkommenden Aconitin-Sorten infolge des verschiedenartigen Bodens, worauf die Pflanze gewachsen sei, der verschiedenen Bereitungsweisen des Alkaloïds u. s. w. zuweilen mehr als 170fach differiren kann,[1] dass auch die im Handel unter dem Namen Digitalin, Pilocarpin, Physostigmin, Papayotin u. s. w. vorkommenden Präparate an Wirkungswerth sehr von einander abweichen, so braucht man aus dem von uns gefundenen Unterschied in quantitativer Wirkung der Principia activa der zwei genannten Andromeda-Species noch nicht abzuleiten, dass diese Stoffe nicht die nämlichen sind.

Die Ursache dieses Unterschieds in quantitativer Hinsicht liegt unseres Erachtens in der ungenügenden Reinigung des gebrauchten Residuums der ersten Ausschüttelung mit Chloroform. Vorläufig mussten wir von einer weiteren Reinigung abstehen, weil uns nur wenig Stoff zur Verfügung stand.

Ungeachtet dieses (wie wir bemerkten erklärlichen) Unterschieds in quantitativer Wirkung meinen denn auch wir, auf dem Grunde der vollkommenen Uebereinstimmung in qualitativer Wirkung, d. h. in Vergiftungssymptomen, und weiter zumal auf dem Grunde der Gleichheit im chemischen Verhalten bei einer so grossen Anzahl Reactionen, concludiren zu dürfen, dass der Stoff, dem die Andromeda polifolia ihre Giftigkeit verdankt, kein anderer ist, als der, welcher auch in der A. Japonica vorkommt, d. h. das Andromedotoxin.

Das Pflanzeninfus, das mit neutralem Bleiacetat gereinigt und mit Chloroform ausgeschüttelt war, wurde alsdann auf dem Wasserbade zur Syrupdicke eingedunstet. In jener Flüssigkeit fand ich, nachdem sie einige Monate bewahrt wurde, eine grosse Menge Krystalle, welche unter dem Mikroskop gesehen mehrere Formen zeigten. Als am meisten charakteristische Formen gewahrte ich sowohl isolirte Krystallnadeln, als auch eine grosse Menge zu rosettenförmigen Gruppen vereinigte Krystallnadeln.

1) P. C. Plugge, Vergiftung mit Aconitin. Arch. d. Pharm. 220. Bds. 1. Heft. 1882.

Es kam mir als wahrscheinlich vor, dass diese losen und rosettenförmig gruppirten Krystallnadeln aus dem nämlichen Stoffe bestanden, der von Eykman auch in dem, mit neutralem Bleiacetate gereinigten Auszug der Andromeda Japonica (Asebo) gefunden und von ihm mit dem Namen Asebotin bezeichnet wurde. Noch grösser wurde diese Wahrscheinlichkeit, als ich auf die von Eykman beschriebene Weise, d. h. nach Reinigung mit neutralem Bleiacetate[1] auch aus dem Infus der Blätter der Andromeda Japonica Krystalle erhielt, die in der Form vollkommen übereinstimmten mit den auf die nämliche Weise aus der A. polifolia erhaltenen.

Um diese Wahrscheinlichkeit zur Sicherheit zu machen, ist aber von den beiden Pflanzen eine viel grössere Menge erforderlich, als mir zu Gebote stand.

Uebersicht der technisch und pharmaceutisch verwendeten Gallen.

C. Hartwich in Tangermünde.

Wenn schon die Literatur über Gallen eine ausserordentlich reiche ist, und auch grössere oder kleinere Gruppen, die mehr oder weniger ausgedehnte technische Verwendung finden, einer eingehenden und oft vorzüglichen Bearbeitung unterworfen sind, so liess doch eine Betrachtung aller hierhergehöriger Gallen, soweit sie in natura oder in der Literatur erreichbar waren, ganz interessante Ergebnisse erwarten. Denn erstens sind die vorhandenen Zusammenstellungen nicht so vollständig, dass sie über alle hierhergehörigen Species Auskunft geben, zweitens lässt sich bei Berücksichtigung der einschlägigen wissenschaftlich botanischen Litteratur manches in Bau und Structur dieser interessanten Gebilde erklären, was auch für den, der ihnen kein rein wissenschaftliches Interesse entgegenbringt, von Werth ist.

1) Da ich bei meiner vorherigen Untersuchung der Andromeda Japonica zur Gewinnung des Andromedotoxins das Pflanzeninfus hinter einander mit neutralem und basischem Bleiacetat gereinigt hatte, konnte ich das Asebotin, das nach Eykman durch basisches Bleiacetat präcipitirt wird, nicht in der zur Syrupdicke eingedunsteten Flüssigkeit finden.

Leider konnte die nachfolgende Uebersicht nicht überall gleichmässig ausfallen: lagen von einigen Gallen so gründliche und genaue Untersuchungen und Bearbeitungen vor, dass sich Ihnen kaum Neues hinzufügen liess, so musste ich mich bei andern mit der Nennung des Namens oder doch wenig mehr begnügen. (Bei dieser Gelegenheit möchte ich die dringende Bitte aussprechen, mich weiterhin durch Zusendung von Gallen, die im Nachstehenden nicht oder nur sehr oberflächlich berücksichtigt werden, zu unterstützen, damit die vorhandenen Lücken in möglichster Vollständigkeit ausgefüllt werden.) Diese Unzulänglichkeit der Hilfsmittel kann aber andererseits auch Ursache sein, dass ich vielleicht an der einen oder anderen Stelle Gallen aufgeführt habe, von denen sich in der Folge herausstellen dürfte, dass sie mit anderen bereits bekannten und beschriebenen identisch sind; bei solchen zweifelhaften Sorten finden sich an den betreffenden Stellen die Bedenken geäussert, einige habe ich nicht numerirt, sondern bei andern besser bekannten Species, denen sie am nächsten zu stehen schienen, untergebracht.

Da die Uebersicht hauptsächlich vom pharmacognostischen Standpunkt unternommen ist, so glaubte ich als Grund zur Eintheilung bei den Eichengallen nur die Herkunft gelten lassen zu sollen, denn diese ist bei allen bekannt, wogegen die Nachrichten über Stammpflanze und das die Gallen erzeugende Insekt oft sehr problematisch sind.

Schliesslich ist es mir eine Pflicht, all den Herren, die mich durch Mittheilung von Material und Litteratur so freundlich unterstützt haben, meinen herzlichsten Dank zu sagen, ganz besonders den Herren Prof. Prof. Thomas in Ohrdruf, Meyr in Wien und Magnus in Berlin.

Quercus.

Die Gattung Quercus liefert uns die bei weitem grösste Anzahl der technisch verwendeten Gallensorten, wenn auch der Verbrauch in den letzten Jahren, wo die gerbstoffreicheren und leichter zu verarbeitenden chinesischen Gallen in grosser Menge eingeführt werden, abgenommen hat.

Ueber den morphologischen Charakter der hier in Betracht kommenden Gallen [1] ist noch wenig bekannt: bis vor Kurzem nahm man

---

1) Auf die Knoppern und die vielkammerigen Gallen von Quercus lobata hat die folgende zusammenfassende Betrachtung keinen Bezug.

an, sie entstanden durch den Stich und die Eiablage der Gallwespe in eine Knospe aus dieser letzteren, indem die sich entwickelnde Larve einen anhaltenden Reiz auf das umgebende Gewebe ausübt; nun hat aber Beyerink in seiner Abhandlung (Beobachtungen über die ersten Entwicklungsphasen einiger Cynipidengallen. Amsterdam 1882) nachgewiesen, in wie mannigfaltiger Weise diese Eiablage stattfindet, von einem Durchstechen der Knospe ist durchaus nicht immer die Rede, wie die Gallwespe das Ei meist an eine ganz bestimmte Stelle der Knospe legt und wie dies letztere natürlich vom grössten Einfluss auf die Entwicklung der ganzen Galle sein muss. Für die Kollarigalle weist Beyerink nach, dass das Ei, indem die Wespe ein junges Blatt der unentwickelten Knospe von unten durchbohrt, ganz in die Nähe des Vegetationspunktes gelegt wird, hier entwickelt sich nur die Galle an der Seite der Knospe, trotzdem aber bleibt diese letztere entwicklungsfähig und kann unter Umständen zu einem Spross auswachsen. Beyerink ist der Ansicht, dass in der Entwicklung mit der Kollarigalle auch die officinelle Infektoriagalle genau übereinstimmt; wahrscheinlich können wir noch weiter gehen und von den nachfolgenden auch die Morea-Galle, die Bassorahgalle, die grossen ungarischen Gallen u. s. w. hierherziehen.

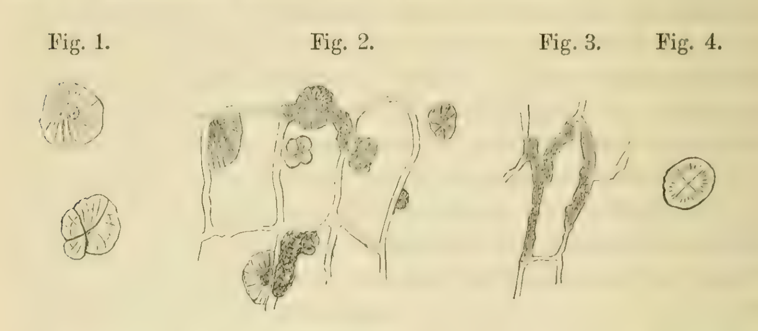
Die Differenzen im anatomischen Bau der nachfolgenden Gallen bewegen sich in engen Grenzen, so dass die mikroskopische Untersuchung zur Unterscheidung einiger wenig Anhaltspunkte liefert. Man trifft folgende Gewebe an:

1) Epidermis: wo diese vorhanden ist, besteht sie meist aus zarten, flachen Zellen, Trichome kommen öfter vor, Stomatien nur bei der Galle von Cynips hungarica, wo sie Wiesner (Rohstoffe des Pflanzenreichs p. 803) anführt. Meist fehlt die Epidermis, Beyerink weist bei der Kollarigalla nach, wie sie frühzeitig aufhört zu wachsen, zerreisst und in Schuppen abfällt.

2) Parenchym. Lacaze-Duthiers (Recherches pour servir à l'histoire des Galles. Annales des sciences naturelles. III. série. Tome XIX. 1853.) unterscheidet 3 Schichten: „couche sous-épidermique" als die äusserste, aus tangential gestreckten ziemlich kleinen Zellen bestehend, die besonders in den äussersten Reihen oft dickwandig, nicht selten sclerotisch werden. Allmählich werden die Zellen rundlich, grösser porös und lassen meist Intercellularräume zwischen sich, das ist Lacaze-Duthiers eigentliches „Parenchyme." Schliesslich strecken sich die Zellen radial und bilden

den Uebergang zur 4. Schicht: „couche prismatique“, ganz besonders in dieser letzten Parthie und in der folgenden Schicht finden sich oft bedeutende Mengen von Oxalat abgelagert.

Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3. Fig. 4.



Hauptsächlich in dieser Schicht ist die Gerbsäure in durchsichtigen Klumpen enthalten, ausserdem findet sich in seltenen Fällen Amylum und Harz. Besonders bei den Karmoringallen, aber auch bei vielen anderen Sorten finden sich im Parenchym rundliche braune Klumpen (cf. Fig. 1—4,) die bisher meist als Harz oder Farbstoff angesprochen wurden. (Lacaze-Duthiers meint offenbar diese Körper, wenn er pag. 309 „corpuscules plus ou moins granuleux et réguliers, réfractant fortement la lumière, et d'une teinte roussâtre que l'alcool ne dissolvait pas“ erwähnt.)

Bei genauerer Betrachtung erkennt man, dass diese Massen einen strahligen Bau haben, zuweilen kleiden sie auch die Wand der Zellen aus; ich halte sie für Sphaerokrystalle, wofür auch manche Reactionen sprechen, die ich erhielt: Von solchen Sphaerokrystallen, die in den verschiedensten Pflanzenfamilien aufgefunden sind, sind, abgesehen vom Inulin, nur die aus Hesperidin bestehenden in den Früchten der Aurantiaceen genauer untersucht, auffallend ist es, dass auch die in den Euphorbiaceen, Palmen, Urticaceen etc. aufgefundenen aus einem Stoff bestehen, der dem Hesperidin offenbar verwandt ist. Die hier in Rede stehenden sind in kaltem und heissen Alkohol, Salzsäure, kaltem und siedendem Wasser unlöslich (Hesperidin ist nach Husemann [Pflanzenstoffe 1. Auflage, pag. 709] löslich in 60 Thln. kochendem Wasser, leicht löslich in kochendem Alkohol, vergl. aber auch: Müller-Poulsen, [Botanische Mikrochemie pag. 67.), wo Hesperidin als in siedendem Wasser unlöslich aufgeführt ist), in concentrirter Schwefelsäure nach Erwärmen löslich, löslich unter

Gelbfärbung in Alkalien; die allmähliche Anwendung von alkoholischer Natronlauge lässt oft die strahlige Struktur deutlicher hervortreten, wendet man dieses Reagens ganz schwach an, so bleibt ein durchscheinendes Skelett zurück von deutlich strahliger Struktur. Mit Fehling'scher Lösung erhielt ich deutliche Abscheidung von Kupferoxydul in den betreffenden Gallen, indessen ist dieser Reaction hier wohl keine grosse Bedeutung beizulegen, da die Sphaerokrystalle an und für sich mit gelber Farbe in Alkalien löslich sind und ferner geringe Mengen von Zucker sich stets in den Gallen nachweisen lassen.

3) Fast ausschliesslich im Parenchym verlaufen die schwachen Gefässbündel von einfach collateralem Bau; ihr Xylem besteht aus Spiral- und Netztracheiden. An den ersten Gefässbündeln der ganz jungen Gallen konnte Beyerink constatiren, dass das Xylem dem Centrum der Galle zuliegt, bei den später entstehenden Gefässbündelzweigen liess sich eine bestimmte Orientirung nicht mehr auffinden; überhaupt ist es nicht möglich eine gewisse Regelmässigkeit in der Anordnung der Fibrovasalstränge reifer Gallen zu erkennen. Nach Lacaze Duthiers verlaufen die Bündel auf der Innengrenze des Parenchyms und senden Zweige gegen die Oberfläche, besonders in die etwa vorhandenen Höcker; wie mir scheint, ist diese Darstellung etwas gewaltsam schematisirt.

4) Eine Sklerenchymschicht, die das Insekt während seiner Entwicklung zu schützen hat; Lacaze Duthiers: couche protectrice. Sie besteht aus stark verdickten Zellen von häufig recht charakteristischer Form, meist findet sich in ihr Calciumoxalat.

5) Einem Gewebe rundlicher Zellen, die ursprünglich die ganze von No. 4 eingeschlossene Höhlung ausfüllen und mit ihrem Inhalt der Larve zur Nahrung dienen (couche alimentaire nach Lacaze Duthiers.) Dieser Inhalt besteht ursprünglich aus Amylum, das später wahrscheinlich durch Fermentwirkungen eine Umsetzung erleidet. Es traten Eiweissstoffe und eigenthümlich geformte Körper auf, bezüglich deren man bei der Galle von Quercus obtusiloba nachlesen wolle. In ausgewaschenen und durchbohrten Gallen findet man nur Reste dieses Gewebes.

Die äusseren Parthien des Parenchyms, bis dahin, wo es sich anfängt radial zu strecken, bezeichnet man als Aussengalle, die übrigen Gewebe als Innengalle, weil an der bezeichneten Stelle häufig das Gewebe zerreisst und die Innengalle nun locker in der

entstandenen Höhle liegt, doch findet diese Lostrennung auch oft erst an der Grenze der Sklerenchymschicht statt.

A. Orientalische Eichengallen.

1) Gallen v. Cynips tinctoria Hart auf Quercus infectoria Oliv. (Quercus lusitanica var. α. infectoria alph. DeC.) nach Mayr findet sich diese Galle auch auf Qu. pedunculata, sessiliflora und pubescens. (Die europ. Arten d. gallenbewohnenden Cynipiden. Wien 1882.)

Literatur: Flückiger, Pharmacognosie. II. Aufl. 1881, mit reichen historischen Notizen. Guibourt, histoire des drogues. II. Bd. Flückiger and Hanbury, Pharmacographia. Wiesner, Rohstoffe des Pflanzenreichs. Vogl, Commentar z. österreich. Pharmacopöe. Abbildungen der Galle. Berg, anatomischer Atlas. Taf. IL. Mayr, Die mitteleuropäischen Eichengallen. Wien 1870. Taf. II. Mikroskopische Abbild. Berg. Atlas. Flückiger, Grundlagen der pharmac. Waarenkunde. Berlin 1873. pag. 102. Abbildungen d. Insekts. Brandt und Ratzeburg, Medicinische Zoologie 1829. Atlas Taf. XXI., daraus copirt in Berg's Atlas. Martiny, Naturgesch. d. für d. Heilkunde wichtigen Thiere 1857. XIV. Moquin-Tandon, zoologie médicale. 1860.

Man sammelt die besseren Sorten für den Handel nördlich von Aleppo bis zum Urmia-See in Aderbeidschan, der südlichste Punkt mag Suleimania, der nördlichste Diarbekr sein, geringere Sorten kommen auch aus Bassora, Tarabulus und Smyrna. Man sammelt sie im August und September, trocknet sie im Schatten, wodurch sie dunklere Farbe und derbere Consistenz erhalten und bringt sie meist nach Alexandrette, einen Theil nach Trapezunt. Oder sie gehen auf dem Tigris über Bagdad nach Abuschir, von dort nach Indien und gelangen unter dem Namen: indische oder Bombay-Gallen in den europäischen Handel. In einem Theile von Indien führen sie seit Alters den Namen: Magican [1] und Majakanee, (Malaya) Majoophyl (Sanskrit), Maapul (Dekan), Machakai (Tamir), Uffes (arabisch) Pyantagar-ne-thee (Burmah).

Unter dem Namen Muh-shih-tze waren 1878 chinesische Gallen aus Tschi-fu an der Strasse von Pe-tschi-li und aus Canton

1) Dieser erstere Name aus: Flückiger and Hanbury: Pharmacographia, die übrigen indischen Namen nach einer Etiquette in der Sammlung des Berliner landwirthschaftlichen Museums.

in Paris ausgestellt, die nach Flückiger mit den aleppischen die grösste Aehnlichkeit haben, zumal solche Gallen aus dem Hafen von Astará an der Südwestküste des caspischen Meeres ausgeführt werden. Schenk (Buchner, Repertorium d. Pharmacie 3. Band V. p. 28) führt offenbar dieselben Gallen unter dem Namen Wook-shih-tze auf und sagt, sie werden in China theils aus Ostindien, theils von Westen her, also wohl aus Russland und Turkmannien eingeführt. Ferner erwähnt die Einführung kl. asiatischer Gallen in China bereits Barbosa (Pharmacographia). Vielleicht sind dies auch dieselben Gallen, die Bernardin (Classification de 350 matières tannantes. Gand 1880. pag. 31) als Ou-chi-tse und Ko-tsi (vergl. b. Distylium) aufführt, wenn aus dem ähnlich klingenden Namen ein Schluss zu ziehen gestattet ist.

In Persien führen die aleppischen Gallen den Namen Mazu und Narfeschi, bei den Tataren Masoë, bei den Armeniern Maasu. (Dragendorff, z. Volksmedicin Turkestans, Buchner's Repertor. d. Pharmacie 1873. pag. 213.)

In Europa sind die Hauptstapelplätze Marseille und Liverpool, in zweiter Linie: Triest, Genua und Livorno. Wie Eingangs erwähnt, hat der Verbrauch nachgelassen, früher exportirte die Provinz Aleppo jährlich 10—12000 Ctr., 1871 waren es nur 3000 Ctr.

Man unterscheidet nach der Gegend, aus der sie stammen, nach der Zeit des Einsammelns, d. h. vor oder nach dem Auskriechen der Wespe, ferner nach der Grösse eine Anzahl Arten:

a) Aleppische, Durchmesser circa 2,5 Ctm., besonders auf der oberen Hälfte mit Höckern versehen, Farbe dunkelgrün bis schwärzlich (es finden sich auch glänzend braune und solche, deren Farbe grau und grün marmorirt ist), sehr hart und spröde, meist ohne Flugloch. Die besten bezeichnet man als Terli-Gallen. Die kleinsten ausgelesenen kommen als Soriangallen in den Handel.

b) Mossulische, den aleppischen wenig nachstehend, etwas heller an Farbe, die Oberfläche wie bestäubt.

c) Smyrnaer, grösser als die beiden vorhergehenden, von 3 bis 5 Ctm., meist von gelblicher Farbe, erst nach dem Auskriechen des Insektes gesammelt. Nicht so hart wie die vorhergehenden.

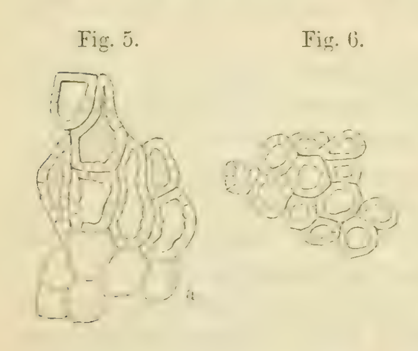
d) Werden noch die den Smyrnaern ähnlichen Tripolitanischen erwähnt.

Der Unterschied in der Farbe, der sich besonders zwischen den aleppischen und smyrnaer Gallen bemerklich macht, hat seinen Grund

darin, dass sie bedeutende Mengen Chlorophyll enthalten, welches aber nach dem Auskriechen der Wespe verschwindet.

Nach Flückiger (Pharmacognosie) legen die Wespen im Sommer vor der Wiederbelaubung ihre Eier in die Knospen ab, nach 5 bis 6 Monaten schlüpft die Larve aus. In Europa verlässt nach Mayr (mitteleurop. Eicheng.) die Wespe im Frühjahr die Galle, welche in einer Blattachsel sitzt.

Mikroskopische Untersuchung: Der Bau des Parenchyms entspricht genau der oben gegebenen Darstellung, so dass ich darauf verweisen kann, im radialen Theil zeigen die Zellwände eine feine Streifung, die ihren Grund in einer Zusammenknitterung der Wände hat, wir werden dieser Erscheinung bei anderen Gallen noch deutlicher begegnen. Die Zellen enthalten die oben erwähnten Sphaerokrystalle, Gerbsäure, zuweilen Amylum und Kalkoxalat in Drüsen und Würfeln, bei deren Auflösung eine feine Membran zurückbleibt.


Fig. 5. Fig. 6.

Die Sklerenchymschicht (Fig. 5 u. 6) besteht aus verhältnissmässig wenig radial gestreckten, nicht sehr verdickten, getüpfelten Zellen, deren Wandung überall gleich stark ist. Manche Zellen enthalten Oxalatwürfel und es ist wichtig, dass diese Zellen dieselbe Beschaffenheit haben, wie die Zellen ohne Oxalat (vergl. die Morea-, Kallari-Gallen etc.)

Das Nahrungsgewebe entspricht der oben gegebenen Darstellung.

Die Infektoria-Gallen kommen im Handel zuweilen arg verfälscht vor: Ich erhielt einmal sogenannte Naturellwaare, die aus wenigen Smyrnaer Gallen und viel Gallen von Cynips Kallari bestand. Ausserdem konnte ich einige fremde Gallen von abweichender Gestalt und mir unbekannter Abstammung heraussuchen:

Fig. 7.

1) Eine kleine Galle war zugespitzt eiförmiger Gestalt, einigermaassen runzliger Oberfläche und lebhaft brauner Farbe, einigermaassen an unreife Aurantiaceenfrüchte erinnernd (Fig. 7.) Die Epidermis bestand aus kleinen kubischen Zellen, die Zellen des Parenchyms enthalten theils braune Klumpen (nicht Sphaerokrystalle), die sich mit Eisenchlorid nur sehr schwach

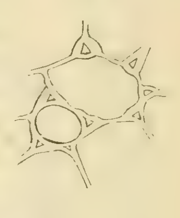
färbten, theils einen feinkörnigen Inhalt, der sich leicht färbte. Die Sklerenchymschicht besteht aus porösen isodiametrischen Zellen, die gegen das Centrum tangentiale Streckung annehmen.

Fig. 8.



2) Eine kleine, etwa 1 Ctm. lange Galle von kreiselförmiger Gestalt, der obere Rand etwas aufgebogen. (Fig. 8.) Die Epidermiszellen waren etwas papillös nach aussen gewölbt. Die Parenchymzellen waren an den Stellen, wo mehrere einander berührten und kleine Intercellularräume bildeten, verdickt. (Fig. 9.) Die innere sehr kleine Höhle war von keiner geschlossenen Sklerenchymschicht umgeben, dagegen waren Gruppen sklerotischer Zellen durch die ganze innere Parthie des Parenchyms zerstreut. Dieses auffallende Verhalten mag darin seinen Grund haben, dass die Galle, vielleicht noch nicht ausgebildet, die Höhlungen mehrere Schmarotzer aufwies, die die regelmässige Entwicklung gehemmt haben mögen.

Fig. 9.



2) Morea-Gallen v. Quercus Cerris. Petite galle couronnée d'Alep. nach Guibourt.

Literatur: Guibourt. histoire des drogues II. 292. Vgl. Commentar u. s. w. pag. 364. Abl. über die Familie d. Gallwespen und die dadurch entstehenden Gallen in Wittsteins Vierteljahrsschrift f. praktische Pharmacie 1857. Bd. VI. Abbildung bei Guibourt l. s.

Bis 10 mm. lang, nach unten, in einen kurzen Stiel verschmälert, nach oben etwas breiter werdend, am obern Rande mit einem einfachen Kreis abstehender Höcker besetzt, die nicht selten so regelmässig gestellt sind, dass die ganze Galle der Frucht eines Papaver auffallend ähnelt. Farbe glänzend braun oder braun und grau gefleckt. Flugloch 2 mm. weit. Kommt als selbstständige Sorte kaum in den Handel, findet sich meist unter den aleppischen Gallen, denen sie aber an Werth weit nachsteht, da sie nach Abl nur 29 — 30 % Gerbsäure gegen 60 — 70 % der aleppischen enthält.

Diese Galle wird auch für eine junge aleppische gehalten, dann müsste sie den sogen. Soriangallen gleichen, und das ist durchaus nicht der Fall, die oben erwähnte Stellung der Höcker ist sehr charakteristisch und nur geringen Schwankungen unterworfen; ferner lässt sich nicht annehmen, dass dasselbe Insekt, das auf 4 Eichenspecies identische Gallenspecies erzeugt, auf einer 5. eine ab-

weichende Galle bilden sollte, und endlich spricht dagegen der abweichende Bau der Sklerenchymschicht.

Mikroskopische Untersuchung: Das Parenchym zeigt wenig Charakteristisches; im Verhältniss zur vorigen Sorte sind die Tüpfel kleiner, ferner fehlt die feine Strichelung der innersten Parthie des Parenchyms.

Die Sklerenchymschicht besteht aus 2 verschiedenen Elementen: erstens sehr stark verdickten Zellen, deren spaltenartiges Lumen sich nach unten sackartig erweitert, mit vielen Porenkanälen; in diesen Zellen habe ich kein Oxalat gefunden, und zweitens schwach verdickten, ebenfalls porösen Zellen, die reihenweise angeordnet sind und Calciumoxalat in schönen Würfeln enthalten. Dieser Bau der Sklerenchymschicht ist für viele Gallen charakteristisch (vergl. auch Beyerink.) Fig. 10.

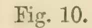
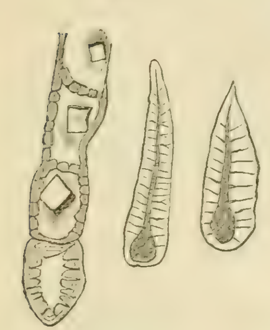


Fig. 10.



Die Nahrungsschicht besteht aus radial gestreckten von Amylum strotzenden Zellen, ich habe in ihnen die bei Quercus obtusiloba zu besprechenden Gebilde nicht gefunden, obschon sich die Umwandelung des Amylum durch Jodreagentien deutlich nachweisen lässt.

Marmoriner Gallen. Literatur: Guibourt l. c. II. 293. Abl. l. c. von der Insel Marmara. 10—15 Mm. im Durchmesser, etwas in dem Stiel verschmälert; Farbe eisengrau, gelb oder roth; rauh, zuweilen mit schwachen Erhabenheiten, innen gelb oder rostfarbig; die vom Insekt bewohnte Höhle geräumig und regelmässig.

Griechische Gallen. v. Qu. Cerris *τὰ κηκίδια*. Literatur. Wittstein. Handwörterbuch der Pharmacognosie. 1882. pag. 249. Von aussen braun, eben oder runzlig, ohne Stacheln (also mit den aleppischen und Moreagallen nicht identisch).

Können kaum von irgend welcher Bedeutung sein, da Heldreich (die Nutzpflanzen Griechenland's Athen 1862) sie nur erwähnt, ohne irgend darauf einzugehen. Sie kommen meist aus dem Peloponnes und enthalten 47,6 % Gerbsäure (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Jahrgang 11. p. 2107.)

3) Bassorah-Gallen. Literatur: Abbildungen d. Galle: Guibourt l. c. II. 298. Lambert in Transactions Linn. Society London 1837.

Vol. XVII. p. 445—448. Tab. 22. Curtis in Gardeners Chronicle 1855. No. 8. pag. 116. Fig. 6. Abbildung und Beschreibung des Insekts in Walter Elliot: Account of the poma Sodomitica or Dead Sea Apples in Transactions of the Entomological Society of London II. (1837—1840). p. 14. Taf. III.

Beschreibung d. Galle: Guibourt, Lambert, Curtis siehe oben. Möller in Dingler's Polytechnisches Journal. Band CCXXXIX. 1881. p. 152 (enthält auch Abbildung der Galle und mikroskop. Details). Abl. l. c. Vgl. l. c.

Die Abstammung dieser Galle ist nicht sicher erschlossen: Bernardin l. c. pag. 43 ist der Ansicht, sie stamme von Quercus infectoria Oliv., dieselbe Ableitung hat bereits Olivier[1], Möller l. c. ist geneigt, sie von Quercus tinctoria abzuleiten, nach Wiesner (Rohstoffe) stammen sie von Quercus taurica Kotschy. Guibourt II. 298 bildet unter dem Namen pomme de chêne die Olivier'sche Galle ab und vergleicht damit eine Galle, die bei Bordeaux in den Pyrenaeen und in den Landes auf Qu. pyrenaica wächst und in England auf Qu. pedunculata, sie ist nach der beigegebenen Abbildung der Olivierschen Galle ausserordentlich ähnlich, hat z. B. die so ausserordentlich charakteristischen in einer Vertiefung stehenden Spitzchen. Dieselbe Galle beschreibt Lacaze-Duthiers l. c. pag. 308, bildet aber dabei merkwürdigerweise auf Taf. 17 Fig. 1 ganz unverkenbar die Galle von Cynips argentea ab. Uebrigens entnehme ich auch einer freundlichen brieflichen Mittheilung des Herrn Prof. Mayr in Wien, dass diese letzte Abbildung von Guibourt die der „Galle von Cynips argentea oder möglicherweise die der zweifelhaften von Cynips tojae oder togae ist.“ (Qu. tauzin syn. f. Qu. pyrenaica). Wie mir scheint, wird man also gut thun, diese Galle hier ganz auszuscheiden.[2]

Die Möllers'sche Ableitung scheint die sicherste zu sein, wegen des näheren sei auf die obenerwähnte Arbeit selbst verwiesen.

Das Insekt heisst Cynips insana Westn. Diese Gallen sind unter dem an der Spitze stehenden Namen oder als Sodosmäpfel schon lange bekannt, wurden aber wenig beachtet, neuerdings versucht man sie von Smyrna aus in grob gemahlenem Zustande unter

1) Olivier, voyage dans l'empire Ottoman, l'Egypte et la Perse. Paris 1801—1807. Deutsch von K. L. M. Müller. Leipzig 1808.

2) Nebenbei sei bemerkt, dass, wie aus dem Texte deutlich hervorgeht, bei Guibourt die beiden Abbildungen 442 und 443 verwechselt sind.

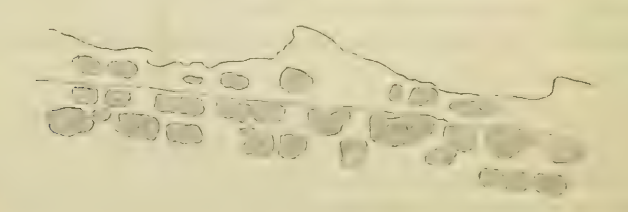
dem Namen Rove (ital. Rovere, Steineiche) wieder einzuführen. Sie enthalten 24 % eisenbläuende Gerbsäure.

Unten in einen kurzen Stiel verschmälert, bildet die Galle eine fast regelmässige Kugel von 38—42 Mm. Durchmesser, die am obern Ende einen sehr kleinen stumpfen Höcker trägt. Etwas oberhalb des Aequator befinden sich annähernd im Kreise 6—8 linsengrosse seichte Vertiefungen, aus deren Mitte sich je ein kurzer conischer Höcker erhebt. Das Flugloch ist scharfrandig, fast 3 Mm. weit. Die Oberfläche ist glatt, kaffeebraun und matt, häufiger rothbraun mit einer glashellen Harzschicht überzogen. Das innere Gewebe rhabarberbraun, schwammig, gegen die Mitte etwas strahlig. Die innere Höhle ist erbsengross, central gelagert, mit einer derben Membran ausgekleidet.

Mikroskopische Untersuchung: Die Zellen der Epidermis wenig charakteristisch. Das Parenchym besteht aus anfangs kleinen, elliptischen, Intercellularräume bildenden Zellen, die bald grösser werden, deutlich getüpfelt sind und äusserst unregelmässige Formen annehmen; der Inhalt besteht aus Gerbsäure, Amylum fehlt.

Durch die Freundlichkeit des Herrn Bernhard C. Croner in Berlin erhielt ich einige Muster Rove, wodurch ich in den Stand gesetzt bin, Möller's Angaben in einigen Punkten vervollständigen zu können: Eine aus Sklerenchymzellen bestehende Innengalle fehlt, die Zellen des Parenchym werden nach der Mitte zu wieder rundlich und regelmässig und gehen unmittelbar in das Nahrungsgewebe über, welches viel kleinkörnige Stärke und grosse rothbraune Körner enthält, (cf. bei den amerikanischen Gallen). Die Harzausscheidung auf der Aussenseite ist nicht auf die Epidermis allein beschränkt, sie erstreckt sich etwa bis in die dritte Zellschicht, wodurch die darüber liegenden Zellen auseinandergetrieben werden und der Harzschicht dann regellos eingebettet sind Fig. 11.

Fig. 11.



An manchen Stellen, wo die Harzschicht nicht sehr dick ist, lässt sie eine eigenthümliche, an stark verdickte Zellen erinnernde Struktur erkennen Fig. 12.

Fig. 12.



Wie schon Möller hervorhebt, ist die Art und Weise der Versendung, im zerkleinerten Zustande, geeignet, der Verfälschung Thür und Thor zu öffnen. Unter der einen meiner Proben fanden sich Bruchstücke, anscheinend von einer mehrjährigen Frucht (etwa einer Pomacee) herrührend.

B. Europäische Eichengallen.

4) Istrianer Gallen. Literatur: Guibourt II. p. 293. Vgl. 364. Die istrischen Gallen sind ein Gemenge verschiedener Sorten; sie bestehen 1) aus kleinen Stücken der Galle von Cynips Kollari, 2) nach Mittheilung des Herrn Prof. Mayr in Wien aus den Gallen von Cynips lignisola (vergl. die kleinen ungarischen Gallen) und 3) einer nicht genauer bestimmten, wahrscheinlich von Quercus Ilex stammenden Galle, die nachfolgende Beschreibung bezieht sich auf diese letztere.

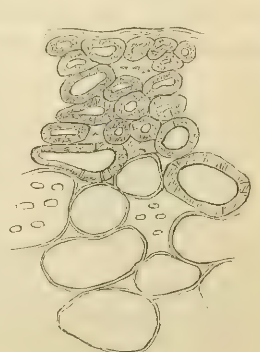
Sie kommen aus der Gegend von Goerz und aus Istrien und werden über Triest ausgeführt; ihr Gerbstoffgehalt schwankt (wahrscheinlich je nach den verschiedenen Sorten) von 24—41 %.

Durchmesser bis 15 mm., kuglig nach unten in einen kurzen dicken Stiel verschmälert, am Scheitel meist ohne Spitze, durch Eintrocknen unregelmässig runzlig, ohne Höcker, zuweilen an der oberen Hälfte mit schwachen Leisten, Farbe röthlich oder gelbbraun, Flugloch 3 mm. weit.

Fig. 13.



Fig. 14.



Mikroskopische Untersuchung: Die äusserste Parthie des Parenchyms besteht aus stark verdickten Zellen mit Tüpfelkanälen Fig. 13; die Zellen des Parenchyms der mittleren Parthie sind ebenfalls getüpfelt, diese Tüpfeln sind oft etwas schlauchförmig vorgezogen Fig. 14.

Die Sklerenchymschicht ist wie bei den Moreagallen gebaut, doch ist der Uebergang vom engen Theil des Lumens zum weiten sackförmigen ein schrofferer.

5) Italienische Gallen. Ueber diese Gallen habe ich nur eine Anzahl wenig genauer Notizen gefunden: Die Abruzzogallen sind nach Abl etwa kirschroth, braun, braungelb oder röthlichgelb, zum Theil netzartig runzlig, birnförmig.

Pugliser Gallen oder marmorirte Gallen bestehen aus ziemlich grossen Aepfeln, haben aber wenige nicht spitze Erhabenheiten, sind meistens weisslich röthlich und grünlich, oft auch dunkler. (Credener, Eichengallen in Arch. d. Pharmacie 1841. pag. 93.)

Man theilt die italienischen je nach der Ernte in

α) frühe und beste G. Gallae Prevatelle oder Gallae Marmorigae.

β) mittelreife G. Gallae angustinae,

γ) späte und schwache Gallae verinae,

δ) kleine schwere oder grünliche Verdolinae. (Abl.)

Eine Sorte Pugliser Gallen hatte ich Gelegenheit zu untersuchen; die nähere Bezeichnung auf der nicht sehr leserlichen Etiquette schien: Karmoringallen zu sein: Dunkelbraun, ziemlich runzlig, Durchmesser $^1/_2 - 1^1/_2$ Ctm. Querschnitt braun, Innengalle vorhanden. Mikroskopische Untersuchung: Zu äusserst bestehen diese G. aus etwa drei Schichten flacher, tangential gestreckter, farbloser Zellen; die dann folgenden sind, Fig. 15, ziemlich dickwandig mit braunem Inhalt, das dünnwandige Parenchym ist zuerst ebenfalls tangential, dann isodiametrisch, endlich radial.

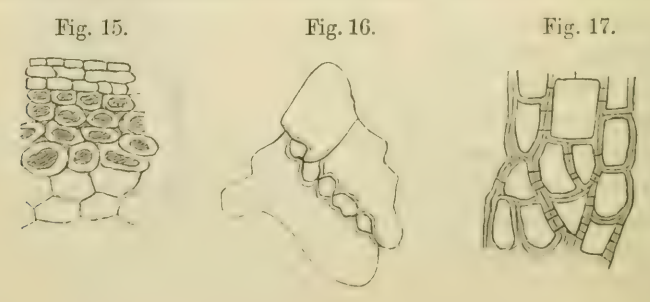


Fig. 15. Fig. 16. Fig. 17.

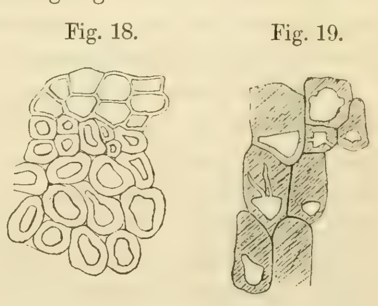
Für diese Parenchymzellen ist es charakteristisch, dass sie sehr stark gerunzelt sind (cf. die Infectoria-Gallen); an durch Maceration isolirten Zellen sieht man, dass sie nur locker an wenigen Stellen zusammenhängen, Fig. 16. Die Sklerenchymschicht besteht aus anfangs mässig, später stark verdickten Zellen, deren Wände überall gleichmässig dick sind, Fig. 17, sie schliessen sich also auch darin den Infectoriagallen an, mit denen sie überhaupt vielleicht identisch sind, doch ist der Uebergang des Parenchyms zum Sklerenchym bei den letzteren ein weit schrofferer.

6) Kleine ungarische Gallen erzeugt durch Cynips lignicola Hart. auf Quercus sessiliflora und pedunculata.

Literatur: Abbildung und Beschreibung, Mayr l. c. No. 19. Vogl l. c. 364. Das Insekt: Mayr, die europ. Arten d. gallenbewohnenden Cynipiden 1882. p. 30. Sie gelangen aus dem Neograder, Pesther und Comorner Comitat in den Handel. (Abl. l. c.)

Durchmesser 5 Mm. — 1 Ctm. Farbe rostroth oder braungelb oder schwärzlich, mit einem Ueberzug von weisslichen Schilfern, der auch fehlen kann. Die äusserste Schicht ist häufig netzartig zerrissen. Ungestielt. Parenchym ziemlich hart, rostroth, Innengalle gelblichweiss, nahe dem Anhaftungspunkt der Galle gelegen.

Mikroskopische Untersuchung: Zuerst mehrere Schichten dünnwandiger, fast kubischer Zellen, die oft mit der Epidermis abgeworfen werden, dann eine Zone stark verdickter Zellen, Fg. 18, die allmählich grösser, dünnwandig und porös werden mit deutlichen Intercellularräumen. Gegen die Innengalle zu werden sie stark radial gestreckt und enthalten Oxalatwürfel, spärlicher Drusen. Die Sklerenchymschicht besteht aus sehr stark verdickten Zellen, deren enges Lumen meist ganz nach dem Centrum der Galle zu liegt, Poren finden sich spärlich. Oxalat habe ich in dieser Schicht nicht gefunden. Fig. 19.


Fig. 18. Fig. 19.

7) Grosse ungarische Gallen. Lundgallus, weisse Gallen erzeugt durch Cynips hungarica Hart. auf Quercus pedunculata in Oesterreich und Ungarn (Banat.) Literatur. Abbildung: Mayr, No. 16. Beschreibung: Mayr-Wiesner, pag. 803. Vogl,

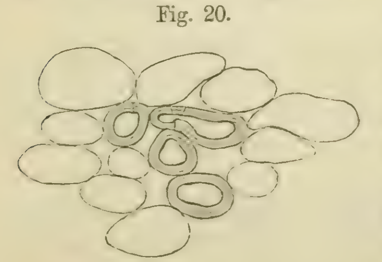
pag. 364. Das Insekt: Mayr, die europ. Arten etc. p. 29. Durchmesser 13—35 Mm., Oberfläche mit mässig spitzen Höckern, die durch mehr oder weniger deutliche Leisten verbunden sind. Farbe hell lederbraun, zuweilen mit kleinen blutrothen Flecken. Das Flugloch hat bei den Gallen meiner Sammlung 2 Mm. Durchmesser. Wiesner l. c. sagt pag. 803.: „Die etwa millimeterbreiten Fluglöcher kommen zahlreich und an verschiedenen Stellen der Oberfläche vor", das soll doch wohl heissen, dass eine Galle zahlreiche Fluchlöcher haben kann; wahrscheinlich waren Wiesners Gallen von Inquilinen oder Einmiethlern bewohnt, die die grössere Anzahl der Fluglöcher verursacht hatten, normal kann doch jede Galle, die nur von einer Wespe bewohnt, auch nur ein Fluchloch haben. In Bezug auf Entwicklung der Galle und Geschlechtsverhältnisse der Wespe glaubt Beyerink, dass sie von der Galle von Cynips Kallari nicht abweiche.

Im Innern der Galle ist eine Höhlung, in welcher die Innengalle an einem Stiel befestigt sich befindet. Diese eigenthümliche Erscheinung, dass die Innengalle von der Aussengalle hier nur theilweise, oft aber z. B. bei den unten zu besprechenden Knoppern sich vollständig trennt, kommt dadurch zu Stande, dass die Innengalle früher aufhört zu wachsen und nun die weiter wachsende und sich dehnende Aussengalle sich ablöst.[1]

Mikroskopische Untersuchung: den bezüglichen Angaben von Wiesner habe ich nur wenig hinzuzufügen. Die Oberhaut besteht aus kleinen, glatten, polygonalen, etwas in die Länge gestreckten Zellen von 0,022—0,045 Mm., zwischen welchen sich spärlich Spaltöffnungen befinden, Haare fehlen gänzlich.

Einzelne dieser Zellen haben einen blutrothen Farbstoff, die andern enthalten eisengrünende Gerbsäure. Die Zellen des Parenchyms sind dicht unter der Oberfläche stark verdickt, zuerst tangential gestreckt, später isodiametrisch, an der Innengalle radial, mit deutlichen Tüpfeln und Intercellularräumen. Im Parenchym finden sich Nester ziemlich stark verdickter Zellen, Fig. 20, die sich

Fig. 20.



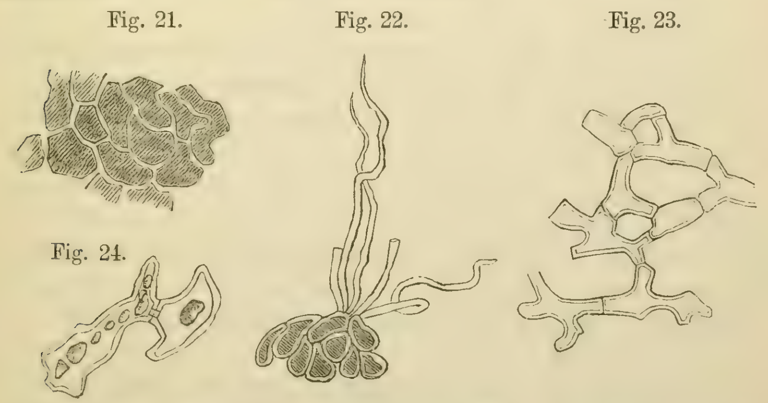
1) Prillieux, Annales des sciences naturelles. 6. sér. tom. III. p. 113.

mit Chlorzinkjod nicht bläuen, sondern braunfärben, die Reaction mit Anilinsulfat lässt erkennen, dass sie verholzt sind. Stärke, Oxalat in Würfeln, Harz und schöne Sphaerokrystalle kommen ausser der Gerbsäure vor. Die Sklerenchymschicht besteht aus Zellen, die den stark verdickten der Morea-Gallen u. s. w. gleichen; doch kommen auch Parthien von abweichender Gestalt vor. Oxalat habe ich hier nicht gefunden.

8) Fälschlich als von Cynips argentea herstammend bezeichnet, findet sich im Berliner landwirthschaftlichen Museum ein Muster einer Galle, die ich sonst nicht erwähnt gefunden habe. Durch die Güte des Herrn Professor Wittmack wurde ich in den Stand gesetzt, ein Stück dieser Galle untersuchen zu können.

Sie stammt von Kastamomi in der Türkei. Die Galle ist fast kuglig und hat circa 2,5 Ctm. Durchmesser; offenbar entsteht sie aus einer Knospe, denn ein Stückchen des Zweiges, auf dem sie gewachsen, findet sich stets daran; an dieser Ansatzstelle ist sie etwas eingedrückt. Die Rinde ist meist abgeschält; wo erhalten, ist sie von kastanienbrauner Farbe und trägt Büschelhaare; ob die Galle Höcker oder dergl. hat, etwa wie die von Cynips argentea, ist nicht sicher zu entscheiden wegen der nur in Resten vorhandenen Rinde.

Auf dem Querschnitt ist sie von lockerer Consistenz und zeigt im Innern eine elliptische, querliegende Larvenkammer, die nicht isolirt ist.



Unter dem Mikroskop erkennt man die aus unregelmässig gestalteten Zellen zusammengesetzte Epidermis Fig. 21 mit braunem Inhalt, die Büschelhaare wurden bereits oben erwähnt Fig. 22. Das Parenchym, von schwachen Gefässbündeln durchsetzt, besteht durch-

weg, also auch schon dicht unter der Epidermis, aus sehr unregelmässig gestalteten, locker verbundenen Zellen, Fig. 23, die Gerbsäure in scharfkantigen Stücken enthalten Fig. 24. Die Innengalle ward von stark verdickten, etwas tangential gestreckten Zellen gebildet, die Oxalatwürfel enthalten.

9) Oesterreichische, böhmische, deutsche Gallen. Alle diese Gallen, ein Theil der istrischen, vielleicht auch der kleinen ungarischen und französischen werden erzeugt von Cynips Kollari Hart. auf Quercus sessiliflora, pedunculata, pubescens cf. Mayr, die europ. Arten d. gallenbewohnend. Cynipiden. Wien 1882.) Cerris, rubra, fastigiata (cf. Lacaze Duthiers l. c.) und wenn, wie mir scheint, die von Guibourt II. p. 296 No. 9 beschriebene Galle ronde du chêne-rouvre hierhergehört, auch auf Quercus pyrenaica. Wiesner pag. 801 führt auch Quercus infectoria an mit Berufung auf Mayr (die mitteleuropäischen Eisengallen I. pag. 16), das ist aber nicht richtig; erstens führt Mayr in der oben angezogenen Stelle seiner späteren Schrift nur die oben zuerst genannten 3 Species an, zweitens ist an der Stelle, auf die sich Wiesner beruft, von Qu. infectoria nicht die Rede, er sagt: „sie hat mit der G. v. Cynips tinctoria dasselbe Vorkommen auf den Eichen“ und bei d. G. v. Cynips tinctoria ist naturgemäss von Quercus infectoria ebenfalls nicht die Rede, da Mayr nur das Vorkommen dieser Galle in Mitteleuropa im Auge hatte, es werden nur Qu. sessiliflora und pubescens genannt.

Literatur: Beyerink, Beobachtungen über die ersten Entwicklungsphasen einiger Cynipidengallen. Amsterdam 1882. Lacaze-Duthiers, Recherches pour servir à l'histoire des Galles in Annales des sciences naturelles. Sér. III. Tom. XIX. Paris 1853. Wiesner, l. c. pag. 801. Guibourt, l. c. II. 296. Abl. l. c. Mayr, die mitteleurop. Eichengallen. p. 16.

Abbildungen: Beyerink, Lacaze-Duthiers, auch anatomische Details bei beiden. Mayr, Taf. II. Fig. 18.

Inhalt beschrieben bei Beyerink. Mayr, die europäischen Arten u. s. w. pag. 30.

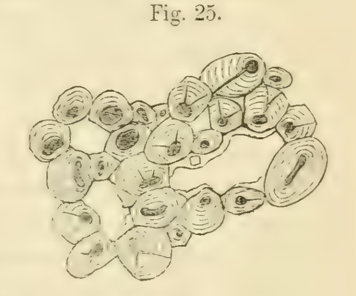
Durchmesser 1 — 2,5 Ctm., selten mit schwachen Höckern, meist mit seichten Furchen. Farbe hell, graubraun. Flugloch circa 1 Mm. Durchmesser. Sehr häufig viele kleine Fluchlöcher, von Schmarotzern z. B. Synergus Reinhardi herrührend. Auf dem Querschnitt strahlig, ziemlich schwammig, mit deutlicher Innengalle. Merkwür-

digerweise führt Mayr an, dieser Galle fehle eine Innengalle. Ich habe sie in allen Fällen gefunden, ebenso Wiesner, Lacaze-Duthiers und Beyerink.

Mikroskopische Untersuchung: Eine Epidermis fehlt; diese wird bereits in der Jugend, wenn die Galle 3—4 Mg. gross ist, abgeworfen, indem sie aufhört zu wachsen, Risse bekommt und endlich in Schuppen abfällt (Beyerink, pag. 150.)

Die Zellen des Parenchyms sind in den obersten Lagen klein und stark verdickt, werden bald grösser und sind dann sehr unregelmässig gestaltet; sie lassen zwischen sich grosse Intercellularräume und sind deutlich und stark getüpfelt. Das Sklerenchym besteht aus den bei den Moreagallen besprochenen 2 Zellformen. Auf dem Querschnitt sieht man, dass die starkwandigen Zellen auf der den dünnwandigen zugekehrten Seite schwächer verdickt sind cf. Fig. 25.

Fig. 25.



Im Nahrungsgewebe finden sich die runden braunen Körper in grosser Menge.

10) Galles de France. Galles rondes de l'yeuse. Literatur: Guibourt II. pag. 295. Abl.

Die Gallen, die Guibourt unter obigem Namen beschreibt, scheinen ebenfalls von Cynips Kollari und zwar auf Qu. Ilex hervorgerufen zu werden, sie kommen aus Süd-Frankreich und Piemont. Guibourt selbst meint, sie sei, abgesehen von der Eichenart, die sie trägt, identisch mit der bei No. 9 erwähnten Galle du chêne-rouvre.

Ebenfalls dahin gehören wohl die Gallen, die Abl. als Casserolles aus dem südlichen Frankreich auf Qu. Ilex und Qu. Cerris beschreibt.

Wiesner schliesslich sagt pag. 801 ausdrücklich, die französischen G. wären die von C. Kollari.

Englische Gallen. Literatur: Pharm. Journal and Transact. August 1856, daraus im Archiv d. Pharmacie 1857. Juli. p. 68.

In England verwendet man zuweilen einheimische Gallen, deren Gerbsäuregehalt Vinex zu 17 % fand, man führt sie auf Cynips quercus petioli zurück, doch dürfte diese Ableitung nicht richtig sein.

Nach mir von Herrn Professor Thomas aus „Dr. F. Karsch, Cecidien-Codex“ gewordener freundlicher Auskunft ist Cynips quercus petioli ein Synergus [1] und nicht Urheber der Galle, diese gehört vielmehr zu Andricus noduli Hart. und es lässt sich nicht annehmen, dass diese winzige Galle, die nur dem geübten Auge bemerkbar wird, zu technischen Zwecken herangezogen werden sollte (vgl. auch Mayr, die mitteleurop. Eichengallen II. pag. 41.)

11) Knoppern entstehen durch den Stich von Cynips calicis Burgsdorff auf Quercus pedunculata und sessiliflora (nach „Mayr, die europ. Arten d. gallenbew. Cynipiden“, zweifelhaft) (auch auf Qu. Aegylops nach einer Etiquette im landwirthschaftlichen Museum zu Berlin) und kommen aus Ungarn, Slavonien, Kroatien, Steiermark, Mähren, Krain und Dalmatien; nach Wittstein (Handwörterbuch der Pharmacognosie 1882) und Abl kommen sie auch aus dem Orient; bei ersterem liegt hier wohl ohne Zweifel eine Verwechselung mit den ja auch häufig technisch verwendeten unveränderten Fruchtbechern von Qu. Aegylops, Qu. Vallonia u. a. vor; er führt nämlich als Synonym für die Knoppern den Ausdruck Valonien an, wie man diese Fruchtbecher, abgeleitet vom griechischen βελανίδια, Eichel (Heldreich, Nutzpfl. Griechenlands) nennt, zweitens giebt er als Stammpflanze Qu. Aegylops (und nur diese) namentlich an und drittens sagt er, nachdem er die wirklichen Knoppern beschrieben: „oder der ganze Kelch ist, bevor sich die Eichel gebildet hat, auf die Art gebildet, dass er nach allen Seiten sperrig abstehende ungleich lange Schuppen und Fortsätze hat.“ Einigermaassen erklärlich wird dieser wunderliche Irrthum dadurch, dass man die Valonien auch als „orientalische Knoppern“ bezeichnet.

Literatur: Abbildungen: Malphigi, Opera omnia 1687. p. 124, Burgsdorff, Schriften der Gesellschaft naturforschender Freunde. Bd. IV. 1783. Mayr, die mitteleurop. Eichengallen. No. 90. Guibourt. II. pag. 293.

Beschreibungen: Burgsdorff, Mayr, Guibourt, Wiesner, l. c. p. 804. Vogl, pag. 365. Abl.

Das Insekt b. Burgsdorff, Mayr, die europ. Arten d. gallenbew. Cynipiden. pag. 29.

---

1) Als einzigen Synergus, der die Galle v. Andricus noduli Hart. bewohnt, finde ich in Mayr die Einmiethler der mitteleurop. Eichenzellen: Synergus apicalis Hart.

„Sie entwickelt sich im Anfang des Sommers, indem das Insekt ein Ei zwischen den Fruchtknoten und Becher legt, am Grunde des letzteren, und bildet anfangs einen umgekehrten Kegel oder eine dicke Scheibe, welche nach und nach halbkugelig wird und radienartig gestellte starke Kiele und seitlich flachgedrückte, am Ende abgerundete Kegelchen entwickelt, wobei sich der Rand der Scheibe immer nach abwärts krümmt und den Becher mehr oder weniger umschliesst. Der Mittelpunkt, von welchem die radial gestellten Kiele ausgehen und welches der Spitze der Galle entspricht, trägt ein Loch, welches die Mündung einer Höhlung bildet, die durch eine quere Scheidewand von einer zweiten der Basis der Galle zunächstliegenden Höhle getrennt ist. In dieser unteren Höhlung liegt die einkammerige Innengalle ziemlich lose.“ (Mayr, die mitteleurop. Eisengallen II.) Die Wespe durchbohrt die Innengalle und die Scheidewand und verlässt die Innengalle im Februar oder März des folgenden Jahres durch das oben erwähnte Loch.

Mikroskopische Untersuchung: Die Epidermis besteht aus sehr unregelmässigen, nicht selten gebogenen Zellen mit braunem körnigen Inhalt. Die oberen Lagen des Parenchym sind wie gewöhnlich klein und stark verdickt, nehmen später an Grösse zu und werden sehr unregelmässig mit zahlreichen Tüpfeln (vergl. Abbild. b. Wiesner), zwischen ihnen Intercellularräume, nach innen zu werden die Zellen wieder sehr dickwandig und strecken sich tangential, die innersten Schichten des Parenchym sind dünnwandig und zusammengepresst. Es kommt neben der Gerbsäure Oxalat in Drusen und etwas Amylum vor. Die Innengalle besteht zunächst aus zusammengepresstem Parenchym, conform der innersten Schicht der Aussengalle, dann folgt eine Sklerenchymschicht aus kleinen stark verdickten porösen Zellen.

Unter den Knoppern fand Guibourt eine Galle, die er als Galle corniculié beschreibt und abbildet (II. Fig. 433—435), er sagt von ihr, sie sei: „creusée à l'intérieur d'un grand nombre de cellules entourées chacune d'une couche de substance rayonnée, s'ouvrant toutes à l'extérieur par un trou particulier et chacune ayant servi de demeure à un insecte“, es ist also eine vielkammerige Galle und ich möchte sie für identisch mit der Galle von Cynips corsaria Hart. halten, womit auch die 2 ersten Figuren Guibourts gut stimmen; anders die 3. Figur, wo eine Galle im Querschnitt dargestellt ist, er stellt hier eine Galle dar, die in einer sich weit nach oben öffnenden Centralhöhle eine zugespitzte isolirte Innengalle trägt, wie die Knoppern,

ausserdem finden sich in der Peripherie noch drei weitere, von der ersten verschiedene Höhlungen, in denen die deutlich gezeichneten Innengallen angewachsen sind; man könnte diese für Höhlungen von Einmiethlern halten, dann geräth man aber mit der Beschreibung in Widerspruch und das Vorhandensein ausgebildeter Innengallen passt auch nicht; offenbar ist mit der Figur ein Versehen passirt und man wird wohl gut thun, sie nicht zu berücksichtigen.

(Fortsetzung im nächsten Hefte.)

Chemische Untersuchung des Moores von Schmiedeberg.

Von E. Reichardt in Jena.

Der betreffende Moor, welcher schon seit längerer Zeit zu Badezwecken Verwendung findet, diente in früherer Zeit auch zur Gewinnung von Eisenvitriol.

Der ganz frische, nasse Moor war von fast schwarzer Farbe, durchsetzt mit den gewöhnlichen Moosarten der Torfmoore, krümlich und theilweise mattglänzend. Reaction stark sauer.

Wasserbestimmung.

Dieselbe ergab einen Verlust an Wasser von 83,2 Proc. nach dem Trocknen bei 110° C. bis zum gleichbleibenden Gewichte oder einen Gehalt von 16,8 Proc. Trockensubstanz.

Es stimmt dieser Gehalt mit den Beobachtungen bei frischem Torfe an anderen Orten überein.

Lehmann fand bei Marienbader Moor 69,4 — 73,9 Proc. Wasser; 2 Proben Moor von Bad Steben bei Hof ergaben mir 73,74 und 81,3 Proc. Wasser, durch Trocknen bei 110° C. ausgetrieben.

Asche.

5 g. des getrockneten (bei 110° C.) Moores ergaben 0,195 g. Asche = 3,90 Proc. Dieselbe wurde hierauf in grösserer Menge dargestellt, um sie später genauer untersuchen zu können; die Farbe war intensiv roth, wie Ocker und mit Wasser übergossen reagirte die Lösung sauer.

Stickstoff.

1 g. trockner Moor ergab bei der Stickstoffelementaranalyse 0,0168 Proc. Stickstoff = 1,68 Proc.; nur ein kleiner Theil desselben war als Ammoniak zugegen; die Reaction auf dasselbe durch Zusatz von Alkali zu dem Torfe war unbedeutend, jedenfalls war der Stickstoff innig mit der Humussubstanz verbunden.

Flüchtige Säuren.

100 g. frischer Moor wurde mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure und Wasser mehrere Stunden der Destillation unterworfen, bis das Uebergehende nicht mehr sauer reagirte. Hierauf mit titrirtem Ammoniak gesättigt und auf Essigsäure berechnet zeigte sich ein Gehalt von 1 Proc. Säure. Die weitere qualitative Prüfung und Darstellung des Barytsalzes erwies Essigsäure und Ameisensäure, neben einzelnen nach Theer riechenden Stoffen.

In Alkohol lösliche Theile.

5 g. trockner Moor gaben an Alkohol 0,14 g. lösliche Theile ab = 2,8 Proc.; dieselben waren von wachsähnlicher Beschaffenheit und besassen sehr stark theerartigen Geruch.

In Benzin lösliche Theile.

5 g. trockner Moor gaben an Benzin 0,05 g. ab = 1 Proc.; die Beschaffenheit war ähnlich dem alkoholischen Rückstand und ist wohl namentlich auf Paraffin zu beziehen.

In Schwefelkohlenstoff lösliche Theile.

10 g. trockner Moor gaben 0,11 g. lösliche Theile ab
2 - - - - 0,019 - - - -
I = 1,10 Proc. II = 0,95 Proc.

Dieser Rückstand enthielt reichlich Schwefel, welcher beim Erhitzen verbrannte und dann noch organische, theerartige Stoffe zeigte.

Theer.

30 g. trockner Moor gaben 0,32 g. ziemlich festen Theer = 1,07 Proc.

Wässrige Lösung des Moores.

10 g. lufttrocknen Moores wurden wiederholt mit Wasser ausgekocht und das Filtrat endlich auf 200 Cub.-Cent. gebracht.

20 C. C. derselben enthielten 0,0058 g. Schwefelsäure und gaben 0,090 g. Trockenrückstand. Der lufttrockne Moor enthielt noch 20,6 Proc. Wasser, bei 110° C. entweichend.

Auf trocknen Moor berechnet enthielt der wässrige Auszug 0,79 Proc. Schwefelsäure und 1,13 Proc. in Wasser lösliche Theile. Der Auszug reagirt stark sauer, enthielt Eisen, wie Kalk gelöst, demnach Eisenvitriol und Gyps, wie auch schon frühere Untersuchungen ergeben haben.

Versuche, freie Schwefelsäure durch Schütteln mit Aether zu scheiden, ergaben nur Spuren derselben; die Schwefelsäure befindet sich demnach in chemischer Verbindung vor, wenn auch vielleicht in der Form saurer schwefelsaurer Salze.

Asche.

10 g. Asche wurden erst mit Wasser behandelt, sodann mit concentrirter Salzsäure wiederholt gekocht und endlich der unlöslich hinterbleibende Rückstand als Thon und Sand geschieden. Derselbe war jedoch von gebundenem Eisen nach stark roth gefärbt.

Gefunden wurden:

Lösung in Wasser:	
Schwefelsäure	0,333
Chlor	0,025
Phosphorsäure	0,003
Eisenoxyd	0,024
Kalk	0,112
Magnesia	0,040
Natron	0,179
Lösung in Salzsäure:	
Schwefelsäure	0,202
Lösliche Kieselsäure . .	0,070
Phosphorsäure	0,140
Kalk	4,700
Talkerde	0,162
Eisenoxyd	0,040
Unlöslich	3,100
	9,130.

Bei dem Abdampfen der wässrigen Lösung schieden sich sehr reichlich Gypskrystalle aus.

Die Asche kann nie unmittelbar in den Gemengtheilen auf die ursprüngliche Substanz übertragen werden, da sie erst durch die Verbrennung getrennt wird; jedenfalls liegt aber eine sehr eisenreiche Asche vor und verglichen mit der sauren Reaction des wässrigen Auszuges vom Torfe ist anzunehmen, dass reichlich Eisenvitriol vorhanden sei, wie ja diese Moorerde früher auch zur Gewinnung dieses Salzes benutzt wurde.

Nach der obigen Angabe enthält der trockne Moor 3,9 Proc. Asche. Dies ist sehr wenig, so dass diese Moorerde als äusserst rein und doch reich an Eisenvitriol zu bezeichnen ist.

Für den vorliegenden Zweck der Verwendung des Moores als Material für Bäder hat das weitere Eingehen auf die einzelnen Bestandtheile keinen Werth. Geben Aerzte einen besonderen Werth auf den Gehalt an Eisen, so ist dieser Moor überreich daran, allein weit mehr Wichtigkeit dürften die in Wasser gelösten Eisensalze, namentlich der Eisenvitriol besitzen.

Verlangt man von dem Moor, dass er sich in reger Umsetzung befinde und namentlich organische Säuren enthalte, so ergab der Moor von Schmiedeberg nicht weniger als 1 Proc. derselben. Jedenfalls liegen Mengen von Schwefelkies in demselben vertheilt vor oder in unmittelbarster Berührung, nur so lässt sich der reichliche Gehalt an freiem Schwefel, als Abscheidung dieser Kiese, erklären. Mögen die Anforderungen an Moor für Badezwecke auf die eine oder andere Weise aufgefasst werden, so entspricht das vorliegende Material übergenügend denselben.

Von weiterem Interesse sind aber die Ergebnisse der unmittelbaren Behandlung des Moores mit Lösungsmitteln, sowie der Gehalt an Stickstoff und organischen Säuren.

Die Zersetzung der schwefelhaltigen Gemengtheile, jedenfalls von Schwefelkies, führt bis zur reichlichen Abscheidung von Schwefel, welcher unmittelbar von Schwefelkohlenstoff aufgenommen wurde.

Die Behandlung mit Alkohol und Benzin erwies dagegen schon fertig gebildete feste Kohlenwasserstoffe, ähnlich oder gleich den bei der trocknen Destillation zu gewinnenden Theerbestandtheilen; die Menge der durch Alkohol ausziehbaren Theile, von wachs- oder paraffinartiger Beschaffenheit, ist sogar grösser, als der durch trockene Destillation gewonnene Theer, ein Ergebniss, wie ich es wiederholt auch bei anderen Kohlensorten, namentlich Braunkohlen, beobachtet habe.

Das Auftreten der flüchtigen organischen Säuren bei derartigen Umsetzungen ist leicht erklärlich und wurde früher gerade diesen Zersetzungsstoffen ein besonderer Werth bei der Benutzung der Moorbäder zugeschrieben.

In Deutschland hat man der Verarbeitung des Torfes in chemischer Beziehung noch wenig Aufmerksamkeit zugewendet, weit ausgedehnter in Irland. Erwägt man den Gehalt von über 1 ½ Proc. Stickstoff, so ist es wohl fraglos, dass bei einer sachverständigen Ausnutzung für Theer- und Ammoniakgewinnung hier werthvolle Bestandtheile zu erlangen sind, welche in der Zukunft nicht unbenutzt bleiben werden.

B. Monatsbericht.

Der Arsengehalt des Glases als eine Fehlerquelle bei der Nachweisung von Arsen. — Seitdem man häufig bei der Fabrikation des Glases der Schmelze zum Zwecke der Entfärbung arsenige Säure zusetzt, ist es eine bekannte Thatsache, dass das Glas oft Arsen enthält. W. Fresenius macht darauf aufmerksam, dass die beim Nachweis von Arsen zur Verwendung kommenden Glasapparate, wenn diese selbst Arsen enthalten, zu grossen Irrthümern Veranlassung geben können; insbesondere ist dies zu beachten, wenn man einen durch Schwefelwasserstoff erhaltenen Niederschlag nach dem Verfahren von Fresenius und Babo, Erhitzen mit Soda und Cyankalium im Kohlensäurestrome, auf Arsen prüfen will. Durch die schmelzende Mischung von Soda und Cyankalium wird das Glas angegriffen und man erhält einen mehr oder minder starken Arsenspiegel, der nicht aus der Probe, sondern aus dem Glase stammt. F. bestimmte in drei Sorten Glas dessen Arsen- und Bleigehalt; eine Sorte böhmisches Glas enthielt 0,20 % Arsen und 0,05 % Blei, eine aus Thüringen bezogene Sorte 0,08 % und 0,96 % Blei, und eine als arsenfrei bezogene Sorte enthielt eine in 1 g. nicht bestimmbare Menge Arsen und 0,09 % Blei.

Es ist daher geboten, bei einer Untersuchung auf Arsen immer den möglichen Arsengehalt des Glases zu berücksichtigen. Bei sauren Flüssigkeiten ist eine Aufnahme von Arsen aus den Glasgefässen nicht zu befürchten, dagegen ist ein Erhitzen alkalischer Flüssigkeiten in Glasgefässen zu vermeiden. Bei der schliesslichen Nachweisung des Arsens durch Reduction kann der Arsengehalt des Glases

bei dem Verfahren nach Marsch einen Irrthum nicht wohl veranlassen, da ja schon bei der vorhergehenden Prüfung des Wasserstoffs ein Anflug oder Spiegel entstehen müsste. Am meisten ist der Arsengehalt des Glases bei der Fresenius-Babo'schen Reductionsmethode zu berücksichtigen; es ist auf alle Fälle anzurathen, die Erhitzung des Soda- und Cyankalium-Gemisches in einem Porzellanschiffchen vorzunehmen und dieselbe so vorsichtig zu leiten, dass ein Verspritzen an die Wandung des Glasrohrs nicht stattfinden kann. *(Zeitschr. f. anal. Chem. XXII. 397.)* *G. H.*

Zur Bestimmung des Fettgehaltes der Milch empfiehlt L. Liebermann nach dem Verfahren von Hoppe-Seiler gleiche Volumina Milch und wasserhaltigen Aether unter Zusatz von Kalilauge in einem Glascylinder zu schütteln und einen aliquoten Theil der sich abscheidenden Aetherfettlösung in einem seinem Volumeninhalt nach genau ausgemessenen kleinen Kolben zu verdunsten. Der Kolben wird jetzt wieder genau bis zum Rande aus einer in $^1/_{100}$ C.C. getheilten Pipette mit Wasser gefüllt. Die Differenz der beiden Wasservolumina ist das von dem Fette eingenommene Volumen, welches nach einer beigegebenen Tabelle unter Zugrundelegung des spec. Gewichtes der Butter in Gewichtsprocente umgerechnet wird. Behufs Ausführung dieses Verfahrens werden in einem gut verschliessbaren 3 bis $3^1/_2$ Cm. weiten, ca. 26 Cm. hohen Glascylinder 50 C.C. der gut durchgeschüttelten Milch gegeben, 5 C.C. Kalilauge von 1,2 spec. Gewicht und 50 C.C. wasserhaltiger Aether[1] zugefügt, das Ganze 1 bis 2 Minuten tüchtig durchgeschüttelt, bis die Milch eine gelblich-homogene Masse bildet und der Cylinder etwas schräg gelegt, damit die Aetherfettlösung sich besser wieder abscheiden kann. Von dieser werden nun 20 C.C., die dann 20 C.C. Milch entsprechen sollen, vorsichtig abpipettirt und in der eben angedeuteten Weise volumetrisch bestimmt. Die Differenz drückt die Menge in Cubikcentimetern aus, welche in 20 C.C. Aether, resp. Milch, enthalten war. Diese Zahl mit 5 multiplicirt giebt die Volumenprocente Fett bei der Temperatur des zum Versuche verwendeten Wassers, welche nach der erwähnten Tabelle in Gewichtsprocente umgewandelt werden.

Es schien nun C. H. Wolff einfacher, die 20 C.C. Aetherfettlösung in dem vorher tarirten Kölbchen zu verdunsten und das restirende Butterfett direct durch Wägung zu bestimmen. Es wurde demgemäss in einer Milch (spec. Gewicht 1,034 bei 18° C.) der Fettgehalt eines Theils gewichtsanalytisch, andern Theils nach der von Liebermann, resp. Hoppe-Seyler, empfohlenen Methode

---

1) Man schüttelt reinen Aether in einer verschlossenen Flasche mit etwas Wasser, lässt absetzen und pipettirt den klaren Aether ab. Derselbe zeigt dann ein spec. Gewicht von 0,732 bei 15° C.

ebenfalls durch Wägung bestimmt. Die gewichtsanalytische Bestimmung erfolgte in der bekannten Weise durch Eintrocknen von 10 g. Milch mit ebensoviel trockenem Seesande im Wasserbade und Erschöpfen des fein gepulverten Rückstandes im Tollen'schen Extractionsapparate mit wasserfreiem Aether. Die Aetherfettlösung wurde in einem tarirten Kölbchen verdunstet und das zurückbleibende Fett bei 100° C. bis zum constanten Gewichte erwärmt. Die Milch enthielt **2,409** Proc. Fett.

Dagegen ergaben 20 C.C. der nach dem Liebermann'schen Verfahren erhaltenen Aetherfettlösung nach dem Verdunsten und Erwärmen bei 100° C. bis zur Gewichtsconstanz 0,5397 g. Fett. Diese mit 5 multiplicirt sind = **2,6985** Proc. Fett in 100 C.C. Milch. Unter Berücksichtigung des uncorrigirten spec. Gewichtes der Milch 1,034 sind demnach in 100 g. Milch **2,609** Proc. Fett enthalten,[1] mithin eine Differenz beider Methoden, die mit der grössten Sorgfalt ausgeführt worden waren, von **0,20** Proc. Woher kommt nun dieser für exacte Bestimmungen immerhin bedeutende Unterschied?

Nach Wolff's Dafürhalten liegt derselbe unbedingt in der irrigen Annahme begründet, dass von einer Mischung gleicher Volumina Milch und wasserhaltigem Aether ein aliquoter Volumentheil des letzteren nach der Trennung beider Flüssigkeiten einem gleichen Volumen Milch entsprechen soll. Dem ist aber nicht so. Mischt man z. B. in einer graduirten, in $^1/_{10}$ C.C. getheilten Messröhre 5 C.C. wasserhaltigen Aether mit 5 C.C. Wasser, so findet man nach dem Absetzen und Klären beider Flüssigkeitsschichten das Volumen des Wassers um 0,5 C.C., also um ein Zehntel des ganzen Volumens erhöht. Der wasserhaltige Aether verhält sich also genau so, wie der wasserfreie Aether bei der bekannten Aetherprobe der Pharmakopöe. Dieser Verringerung des Aethervolumens muss aber unbedingt Rechnung getragen werden, sobald ein bestimmtes Volumen der abpipettirten Aetherfettlösung einem gleichen Volumen Milch entsprechen soll. Bei Ausarbeitung seiner aräometrischen Fettbestimmungsmethode hat Soxhlet diesen Moment schon berücksichtigt, denn derselbe sagt: „Schüttelt man gemessene Mengen von Milch, Kalilauge und Aether zusammen, so löst sich, wie schon bekannt, das Fett vollständig in den Aether und sammelt sich als klare Aetherfettlösung an der Oberfläche. Ein kleiner Theil des Aethers bleibt hierbei in der unterstehenden Flüssigkeit gelöst, ohne jedoch Fett in Auflösung zu halten; mit Aether gesättigtes Wasser löst keine Spur Fett.“ Es müssen demnach

1) Man erfährt die Gewichtsprocente Butter in 100 g. Milch nach folgender Formel $P = \frac{p \cdot 1000}{S}$ worin P die gesuchte Zahl, p die für 100 C.C. gefundene Fettmenge und S das spec. Gewicht der Milch bedeutet.

die Volumenverhältnisse des wasserhaltigen Aethers bei der Liebermann'schen Methode entsprechend dem in der Milchflüssigkeit gelösten Antheil geändert werden, soll eine bestimmte Anzahl Cubikcentimeter der Aetherfettlösung gleichen Cubikcentimetern Milch entsprechen. Dabei ist anzunehmen, dass das Lösungsvermögen der Milchflüssigkeit für Aether geringer ist, wie reines Wasser. Auch schien eine Verringerung des Kalilaugenzusatzes sowie das Innehalten einer bestimmten Temperatur (17 bis 18° C.), entsprechend den von Soxhlet angegebenen Verhältnissen, zweckmässig. Die Versuche wurden daher in nachfolgender Weise wiederholt: Gewichtsanalytische Fettbestimmung.

10,220 g. Milch spec. Gewicht 1,033 bei 18° C. gaben im Tollens'schen Extractionsapparate mit wasserfreiem Aether extrahirt **0,267** g. Fett = **2,61** Proc. Modificirtes Verfahren nach Liebermann.

a) **50** C.C. derselben Milch von 1,033 spec. Gewicht, **3** C.C. Kalilauge (1,145 der Pharmacopöe) und **55** C.C. wasserhaltigen Aether wurden in der angegebenen Weise bei einer Temperatur von 17 bis 18° C., geschüttelt, 20 C.C. der Aetherfettlösung abpipettirt, in einem tarirten Kölbchen verdunstet und gewogen. Die Menge des Fettes betrug **0,5304 . 5** = **2,652** Proc. in 100 C.C. Milch oder **2,56** Proc. in 100 g.

b) **50** C.C. Milch, **3** C.C. Kalilauge, **54** C.C. wasserhaltigen Aether.

20 C.C. der Aetherfettlösung ergaben jetzt **0,5424** g. Fett = **2,71** Proc. in 100 C.C. oder **2,62** Proc. in 100 g. Es sind mithin gefunden:

Gewichtsanalytisch = **2,61** Proc. Fett, nach a = **2,56** Proc. Fett — 0,05 Differenz, nach b = **2,62** Proc. Fett + 0,01 Differenz.

Sollten die bei b gewählten Volumenverhältnisse sich als richtig erweisen, worüber natürlich erst eine Reihe sorgfältig ausgeführter vergleichende Gehaltsbestimmungen, sowohl nach der gewichtsanalytischen wie nach dieser Methode entscheiden können, so wäre hiermit eine genaue und rasche Fettbestimmung der Milch mit den einfachsten Apparaten gegeben.

Es bedarf je nach der Menge der etwa gleichzeitig vorzunehmenden Milchanalysen nur einer Anzahl numerirter Glascylinder von der angegebenen Form und Grösse, sowie einer gleichen Menge dieselben Nummern tragender tarirter kleiner weithalsiger Stehkolben von 40 bis 50 C.C. Inhalt. Die nöthigen Pipetten, mit Ausnahme einer von 54 C.C., die man sich hierfür eigens anfertigen lassen würde, finden sich ja in genügender Anzahl in jedem Laboratorium. Eine einzige Wägung ermittelt dann unter Zuhilfenahme einer kleinen Rechnung die in der untersuchten Milch enthaltene Fettmenge mit einem wahrscheinlichen Fehler von nur einigen Hundertstel Procenten, d. h. mit derselben Genauigkeit, wie durch directe

gewichtsanalytische Bestimmung mittels der Extractionsmethode. *(Zeitschr. f. anal. Ch. XXII. 383. und Pharm. Centralh. XXIV. 534.)*
G. H.

Verfälschte Milch. — G. Krechel untersuchte eine sehr geschickt gefälschte Milch, welche auf den Pariser Markt kam und wegen ihres kräftigen süssen Geschmacks beim Publikum sehr beliebt war. Er fand dieselbe aus zu $^2/_3$ reiner Milch und zu $^1/_3$ Wasser bestehend, welchem, um das normale spec. Gewicht = 1,033 herzustellen, Glycosesyrup zugesetzt war. *(Durch Chem. Zeitung. No. 80.)* *G. H.*

Colonial- und Rübenzucker. — Nach den praktischen Erfahrungen der Fabrikanten soll zur Fabrikation von condensirter Milch nur Colonialzucker, nicht Rübenzucker brauchbar sein; da der aus Zuckerrohr dargestellte Zucker völlig identisch ist mit dem aus Rüben gewonnenen, so lässt die erwähnte Thatsache darauf schliessen, dass in dem Rübenzucker Spuren von Verunreinigungen enthalten sind, welche bei der Raffination nicht ganz entfernt werden konnten. Zur Unterscheidung beider Zuckerarten gewähren die physikalischen Eigenschaften keinen Anhalt; annähernd sicher lässt sich nach A. Vogel Rübenzucker auf chemischem Wege erkennen, da er im Gegensatz zum Colonialzucker gewöhnlich geringe Mengen von Ammoniak und Salpetersäure enthält. Der Nachweis des Ammoniaks geschieht am besten durch Nessler's Reagens; um auf Salpetersäure zu prüfen, benetzt man ein Stück Zucker mit Diphenylaminlösung (1 mg. Diphenylamin auf 10 C.C. concentrirte Schwefelsäure) und beobachtet, ob sich blaue Flecken bilden. Auf einen Gehalt an Salpetersäure lässt sich wahrscheinlich auch die von Conditoren häufig gemachte Beobachtung zurückführen, dass eine mit Indigocarmin blau gefärbte Rübenzuckerlösung nicht bis zu der zum Erstarren nöthigen Consistenz eingedampft werden kann, ohne dass die blaue Farbe in grün oder farblos umschlägt. Möglicherweise könnte diese Reaction aber auch durch spurenweise beigemengten Traubenzucker bedingt sein, der, wie Mulder nachwies, sich ganz analog verhält. *(Durch Chem. Zeitg. No. 80.)* *G. H.*

Ueber Petroleumprüfung. — F. Beilstein hat im Auftrage der russischen Regierung die bis jetzt bekannten Verfahren zur Untersuchung des Petroleums auf seine Feuergefährlichkeit vergleichend geprüft und bestätigt gefunden, dass einerseits die verwendeten Apparate, seien es die von Stoddard, Liebermann, Abel oder Engler, die penibelste Beachtung der vorgeschriebenen Cautelen erfordern, wenn man irgend brauchbare Resultate erhalten will, und anderseits durch die Bestimmung der Entzündungstemperatur der Consument nur über die Feuergefährlichkeit des betreffenden

Petroleums unterrichtet wird, aber nicht erfährt, ob dasselbe zum Brennen geeignet ist. Ein an schweren Oelen reiches Petroleum wird immer eine sehr befriedigende Entzündungstemperatur zeigen, und doch kann es zum Brennen in den gewöhnlichen Lampen nicht verwendet werden.

Ueber das Vorhandensein solcher Beimengungen giebt allein die Destillation des Petroleums Aufschluss und da man durch die Destillation auch zugleich erfährt, ob ein Petroleum feuergefährlich ist, so erscheint die Destillationsprobe als das einzig rationelle und dabei sehr einfache Mittel, um sich über die Natur eines Petroleums in jeder Hinsicht zu unterrichten. Verf. unterscheidet

1) Leichtes Oel — Siedepunkt unter 150⁰,
2) Leuchtöl (Kerosin) — Siedepunkt: 150—270⁰,
3) Schweres Oel — Siedepunkt über 270⁰

und schlägt vor, zu verlangen, dass gutes Petroleum weniger als 5 % leichtes Oel und weniger als 15 % schweres Oel enthalten solle. Die Probe selbst ist einfach; man bringt in einen Destillationskolben etwa 200 g. Petroleum, verbindet jenen mit einem etwa 1 m. langen Ableitungsrohr ohne Kühler und leitet die Destillation so, dass in 1 Minute etwa 2 g. übergehen. Was bis 150⁰ übergeht, wird für sich aufgefangen und nach weiterem Erhitzen die Destillation bei 270⁰ abgebrochen, worauf man das Gewicht der beiden Destillate und das des Rückstandes feststellt.

Russisches Petroleum kann nach des Verf. Versuchen bis 20 % schweres Oel enthalten, ohne dass die Leuchtkraft desselben beeinträchtigt wird. Es erklärt sich dies daraus, dass die Kohlenwasserstoffe des kaukasischen Petroleums nach der Formel C^nH^{2n}, die des amerikanischen aber = C^nH^{2n+2} zusammengesetzt sind, letzteres also kohlenstoffärmer ist und demnach auch in seiner Leuchtkraft um etwa 10 % gegen ersteres zurücksteht.

In Bezug auf das leichte Oel gilt für beide Sorten, dass Petroleum mit einem unter 5 % liegenden Gehalt an leichten Oelen für völlig gefahrlos beim Brennen in den Lampen angesehen werden kann. *(Zeitschr. f. anal. Ch. XXII. 309.)* *G. H.*

Ersetzung des Schwefelwasserstoffs in der qualitativen chemischen Analyse durch unterschwefligsaures Ammon. A. Orlowski hat einen systematischen Gang für die qualitative Analyse ausgearbeitet, in welchem er den Schwefelwasserstoff durch unterschwefligsaures Ammon ersetzt; derselbe gründet sich auf Folgendes:

1) Die Metalle, welche H^2S aus sauren Lösungen fällt, werden auch durch unterschwefligsaures Ammon oder Natron aus kochenden mit Salzsäure angesäuerten Lösungen gefällt. Eine Ausnahme hiervon macht Blei, welches in Lösung bleibt, so wie Zinn, Antimon und Cadmium, wenn die Flüssigkeit zu stark sauer ist.

2) Die nach 1. gefällten Metalle können mittels Schwefelammonium oder Ammoniumsulfhydrat in zwei Gruppen getheilt werden.

3) Die durch H^2S aus saurer Lösung nicht fällbaren Metalle werden auch durch die genannten unterschwefligsauren Salze nicht gefällt.

4) Die Salze der alkalischen Erden bilden mit dem Fällungsmittel unterschwefligsaure Salze, welche aus leicht angesäuerten Lösungen durch Ammoniak gefällt werden und welche sich bei längerem Kochen in Sulfate und Sulfite zersetzen.

5) Wie H^2S sind auch unterschwefligsaures Natron und Ammon charakteristische Reagentien für einige Metalle. So giebt die geringste Menge von Antimon, wenn man zu der mit Salzsäure angesäuerten Flüssigkeit tropfenweise des Reagens hinzufügt, einen orangerothen, Arsen unter gleichen Bedingungen einen sehr charakteristischen gelben Niederschlag. Quecksilberoxydulsalze geben zum Unterschied von den Oxydsalzen einen schwarzen Niederschlag.

Der vollständige Gang der Analyse kann, weil zu viel Raum beanspruchend, hier nicht wiedergegeben werden. Jedenfalls ist die Arbeit Orlowski's ein sehr beachtenswerther Versuch, den H^2S aus dem analytischen Laboratorium zu verdrängen. Bezüglich der Reagentien selbst mag noch erwähnt werden, dass sich Verf. das unterschwefligsaure Ammon durch Zerlegung von unterschwefligsaurem Kalk mit kohlensaurem Ammon herstellt und als unterschwefligsaures Natron das reine käufliche Präparat, in 4 bis 6 Theilen Wasser gelöst, benutzt. *(Zeitschr. f. anal. Chem. XXII. 357.)* *G. H.*

Ueber die Widerstandskraft von Gefässen aus nickelplattirtem Eisenblech gegen organische Säuren. — Bezüglich der Ungefährlichkeit des Kochgeschirrs aus nickelplattirtem Eisenblech theilte H. Schultz vor einiger Zeit unter Anderem mit, dass 2 Liter Milch, welche 8 Tage lang in einer Nickelschale standen, nur 0,022 g. Nickel gelöst hätten; diese Menge sei gar nicht zu beachten, da ein Hund in 21 Tagen in Summa 10,5 g. Nickeloxydulacetat in seinem Futter genossen habe, ohne in seinem Befinden die geringste Störung zu erleiden u. s. w.

K. Birnbaum hatte ebenfalls Veranlassung, sich mit diesem Gegenstande zu beschäftigen, und erhielt Resultate, welche zeigen, dass man die Versuche von Schultz nicht allgemein als maassgebend betrachten darf. In einem etwa 400 C. C. fassenden Gefässe aus nickelplattirtem Eisenbleche wurden 250 C. C. Essig (3,5 % Essigsäurehydrat enthaltend), in welchem 0,5 g. Kochsalz gelöst waren, eine Stunde lang gekocht; es zeigte sich, dass sich 0,95 g. Nickel gelöst hatten. In einem anderen nickelplattirtem Gefäss wurden 3,5 procent. Essig mit Kochsalz 24 Stunden lang bei gewöhnlicher Zimmertemperatur stehen gelassen; es hatten sich 0,074 g. Nickel gelöst. In demselben, aber vorher sorgfältig gereinigten Gefässe

wurden Sauerkirschen $^1/_2$ Stunde lang gekocht; die Wandung des Geschirrs überzog sich mit einem grünen Anfluge von basischem Nickelsalze und in der Brühe konnte gelöstes Nickel leicht nachgewiesen werden.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dass das nickelplattirte Eisengeschirr bei der Bereitung von sauren Speisen eine Nickelmenge an diese abgiebt, welche 3 bis fast 5 mal grösser ist, als sie Schultz bei seinen Versuchen mit Sauermilch fand; es geht ferner daraus hervor, dass, da die Gefässe Nickel dauernd an saure Speisen abgeben, der Nickelüberzug in kurzer Zeit zerstört sein wird. Die physiologischen Versuche über die etwaige Giftigkeit der Nickelsalze dürfen auch noch nicht als abgeschlossen betrachtet werden (Schultz hat bisher nur an einem Hunde experimentirt und die Beobachtungen nur auf die Dauer von 3 Wochen ausgedehnt); und ehe diese physiologischen Fragen nicht ganz erledigt sind, sollte man bei Benutzung von nickelplattirtem Eisengeschirr sehr vorsichtig sein und dasselbe insbesondere nicht zur Bereitung von warmen Speisen verwenden. *(Dingler's Journal, Band 249, Heft 12.)* *G. H.*

Alkohol im Gehirn von Leichen. — Die Ansichten in Betreff des Vorhandenseins und der Menge des Alkohols in dem menschlichen Gehirn nach dem Genusse von alkoholischen Getränken gehen bekanntlich noch sehr auseinander; wenn es sich aber bei Auffindung einer Leiche um die Beurtheilung handelt, ob ein Verbrechen oder ein Unglücksfall vorliegt, wird es oft von Wichtigkeit sein, feststellen zu können, ob die betreffende Person vorher alkoholische Getränke zu sich genommen, event. im Zustande der Trunkenheit sich befunden hat. Kuijper hat wiederholt den ersteren Nachweis geliefert und in einem Falle auch aus der Menge des gefundenen Alkohols die Möglichkeit, sogar Wahrscheinlichkeit abgeleitet, dass der Genuss der Alkoholika in solchem Maasse stattgefunden habe, dass Trunkenheit die Folge davon gewesen ist. Er führte diesen Nachweis unter Benutzung des Mageninhaltes nicht nur, sondern auch, wie schon angedeutet, unter Verwendung des Gehirns. Die der Leiche entnommenen Untersuchungsobjecte wurden mit ein wenig kohlensaurem Natron neutralisirt und bei sorgfältigst geleiteter Abkühlung der Destillation aus einem Oelbade unterworfen. Es konnten so das eine Mal 3,4 CC. und ein anderes Mal 1,04 CC. Alkohol im Gehirn nachgewiesen werden; im ersteren Falle war die Leiche allerdings nur wenig über einen Tag alt. *(Zeitschr. f. anal. Chem. XXII. 347.)* *G. H.*

Lotio Opii cum Plumbo. — C. Barbiche bespricht in der D. A. Apoth.-Ztg. Nr. 10 d. J. die häufig als Wundwasser verordnete Mischung von Opiumtinktur und verdünntem Bleiwasser und empfiehlt, statt des Bleiwassers eine Auflösung von Bleizucker in Wasser zu

verwenden und das Wundwasser in der Weise zu bereiten, dass einerseits 25 Gramm Bleizucker in 1 Liter Wasser gelöst mit der anderseits gemachten Mischung von 25 Gramm Opiumtinktur, 25 Gramm Arnicatinktur mit 50 Gramm Glycerin und 1 Liter Wasser zusammengemischt werden. Er weist ferner nach, dass die von manchen Aerzten als Lotio Opii cum Plumbo verordnete Mischung von Opiumpulver, Bleizucker und Wasser ein wenig wirksames Wundwasser gäbe, indem das Bleizuckerwasser eine viel geringere Menge der löslichen Stoffe des Opiums aufzunehmen vermöge, wie reines Wasser, da der Bleigehalt des letzteren, nach seinen Versuchen, die Auflösung der Alkaloide verhindere. Wenn nun auch bei Zusatz von Opiumtinktur zu einer Bleizuckerlösung, mit dem Tannin ein Theil der Alkaloide und des Extractivstoffes ausgefällt würden, so blieben dieselben doch durch Schütteln suspendirt und gingen nicht verloren, während das Opiumpulver durch Schütteln wohl auch suspendirt erhalten würde, aber durch seine Unlöslichkeit keine Wirkung ausübe. *P.*

Antidot bei Jodvergiftung. — Als Gegenmittel bei acuten Jodvergiftungen, so z. B. durch Jodtinktur, wird unterschwefligsaures Natron in wässriger Lösung empfohlen. Seine Anwendung soll unbedenklich sein, da es selbst in grösseren Gaben keine giftige Wirkung zeigte. Es soll meist ein sehr baldiges Erbrechen bewirken und so die erste Gefahr abwenden. Nachher empfiehlt es sich, Stärkeschleim zu geben. *(Durch D. A. Ap.-Ztg.)* *P.*

Ueber das Kaïrin und seine Anwendung. — Das Kaïrin wird (siehe die Referate im August-Archiv d. J. S. 617 und 619) in neuerer Zeit bekanntlich als Antipyreticum empfohlen und soll in dieser Beziehung die Wirkung des Chinins bedeutend überholen; es ist daher natürlich, dass es die Aufmerksamkeit der Aerzte in hohem Grade auf sich zieht. Es gelangt in reinem Zustande oder in der Verbindung mit Schwefelsäure oder Salzsäure zur Anwendung, doch dürfte, wie bei jedem neuen Mittel, dessen Wirkungen noch nicht in allen Einzelheiten festgestellt sind, bei seiner Verwendung eine gewisse Vorsicht geboten sein.

Wir wissen, dass sowohl das Chinin, wie auch das Chinolin bei verschiedenen Personen verschiedene Wirkung hervorbringt; während eine Person in fieberhaftem Zustande grosse Quantitäten derselben verträgt und die gewünschte Temperaturerniedrigung erzielt wird, tritt bei einer anderen die gewünschte Wirkung nicht ein, wohl aber schon bei kleinen Dosen Erscheinungen, auf die der behandelnde Arzt nicht gerechnet hatte.

Prof. Dr. L. von Hoffer in Graz berichtet über in seiner Klinik mit jenem Präparat angestellte Versuche: „Die Wirkung des Kaïrin ist nicht constant, bei einigen Kranken übte es günstigen, bei anderen keinen Einfluss auf die Körpertemperatur aus. Es wirkt bei einem

und demselben Patienten manchmal antipyretisch, um dann seine Wirkung plötzlich ganz zu versagen. Während z. B. in dem einen Fall von Intermittens, wo anfänglich 1 Gramm und eine Stunde danach 0,5 Gramm gegeben wurde, der Paroxysmus nur auf einige Stunden hinausgeschoben worden war, dann aber mit grosser Intensität wieder auftrat, hatte eine fortgesetzte Verabreichung von zweistündlich 0,5 Gramm bei dem zweiten Individuum ein Ausbleiben der Anfälle zur Folge. Auch bei der Pneumonie, wobei die Grösse der Dosis in allen Fällen dieselbe war, trat die Wirkung des Kaïrins einmal in prägnanter Weise, dann wieder gar nicht hervor. Die Wirkung des Kaïrins ist eine rasch vorübergehende; der Körper gewöhnt sich rasch daran und er bleibt dann inert."

Filehne hat dagegen constatirt, dass die Wirkung des Kaïrins eine constante sei, d. h. dass man die Temperatur beliebig damit auf einer gewissen Höhe erhalten könne und nur dann wieder eine Temperatursteigerung zu gewärtigen sei, wenn die Verabfolgung des Kaïrins unterbleibe.

Die Hauptgefahr bei der Darreichung dieses offenbar kräftigen Mittels ist die Möglichkeit des Auftretens von Cyanose.

Filehne empfiehlt, Gaben von stündlich 1 Gramm nicht zu überschreiten, Hoffer beobachtete dagegen schon nach einmaliger Darreichung von 1 Gramm eine stark bläulich violette Färbung des Gesichtes. Es dürfte sich daher empfehlen, geringere Dosen als 1 Gramm zu reichen und diese nach Bedarf zu wiederholen.

Seifert und Andere werfen dem Kaïrin vor, dass es Kopfweh und Ohrensausen, Brennen in der Nase und auf der Stirn hervorrufe, doch kann dieses nur von einem Theil der bisher mit Kaïrin behandelten Fälle behauptet werden und wäre im Vergleich mit dem Chinin, welches häufig ganz ähnliche Erscheinungen hervorrufe, kein Nachtheil.

Hoffer fand, dass das Kaïrin bei der Lungentuberculose von sehr zweifelhaftem Werthe sei, da eine antipyretische Wirkung, im Vergleich zu den übrigen Nebenwirkungen, nicht bedeutend genug wäre, um eine Fortsetzung dieser Behandlung zu rechtfertigen. Dagegen habe es sich bei Typhus ausserordentlich bewährt, durch seinen günstigen Einfluss auf die Temperatur und den gesammten Krankheitsverlauf; dabei wurde es gut vertragen und hatte keine lästigen Nebenwirkungen.

Jedenfalls muss bei Anwendung dieses Mittels erst die specifische Wirkung desselben auf den Patienten beobachtet werden, bevor grössere Dosen verordnet werden. Die Diät sollte Fleisch, Fett, Fleischbrühe, auch Gemüse und Obst bilden, während Mehlspeisen ganz auszuschliessen sein dürften.

Pribram, der die Wirkung des Kaïrins erst bei Gesunden und dann bei Kranken erprobte, machte ähnliche Erfahrungen wie Hoffer; bei acutem Gelenkrheumatismus beobachtete er in Bezug auf

die Entfieberung eine präcisere Wirkung, als sie durch Salicylsäure oder salicylsaure Verbindungen erzielt werden könne. Bei Miliartuberculose gelang es demselben, durch zweistündlich wiederholte Gaben von 1 Gramm die Temperatur bedeutend herabzudrücken; wurde es ausgesetzt, so trat sofort Frost auf, dagegen hatten halbstündige Gaben von 0,25 Gramm, bezüglich der Entfieberung, dauernden Erfolg und der Kranke befand sich dabei entsprechend wohl. Bei Bauchfell- und Pleuratuberculose wurde wohl ebenfalls niedrigere Temperatur erzielt, der Verlauf der Krankheit aber ebensowenig beeinflusst.

Der Harn verändert, beim Gebrauch von Kaïrin, weder seine Quantität, noch sein specifisches Gewicht, wohl aber seine Farbe, indem er hell- bis dunkelgrün erscheint und, alkalisch gemacht, mit Diazobenzolsulfosäure sich bis scharlachroth färbt. Ziehen wir nun aus den mitgetheilten Beobachtungen einen Schluss auf den therapeutischen Werth des Kaïrin, so lässt sich die Behauptung aufstellen:

> dass das Kaïrin bei Typhus und acutem Gelenkrheumatismus ein vorzügliches Antipyreticum ist, welches noch in solchen Fällen seine Dienste leistet, in denen das Chinin sowohl, wie die Salicylsäure und ihre Präparate versagen. (*Nach der D. Am. Ap.-Z.*) *P.*

Die Süssholzkultur in Neuseeland. — Obgleich die Glycyrrhiza glabra vielfach in Europa angebaut ist, so reicht doch der aus ihren Wurzeln gewonnene Succus nicht zur Deckung des Bedarfes hin, denn abgesehen von seiner Verwendung in der Pharmacie, wird dieses Extract vielfach in der Brauerei, Zuckerbäckerei und in der Küche verwendet.

Auf Neuseeland wird die Glycyrrhiza glabra schon seit Jahren cultivirt, da der Boden wegen seines Humusreichthums und seiner Lockerheit vorzüglich dafür geeignet ist. Die Vermehrung der Pflanze geschieht durch Ableger von den Wurzelstöcken. Nach der Anpflanzung bedarf dieselbe keiner weiteren Pflege und Sorgfalt, nur dass einmal im Jahre die aufrechten Schösslinge entfernt und der Boden durch gelegentliches Behacken rein erhalten werden muss. Im dritten Jahre werden nun die Wurzeln und Wurzelausläufer ausgegraben und entweder an Ort und Stelle zu Succus verarbeitet, oder gereinigt und getrocknet für den Export verpackt.

Das Extract wird durch Infusion gewonnen und der Auszug unter Zusatz von Schwefelsäure verdampft, das in dem gewonnenen Syrup enthaltene Pflanzeneiweiss wird durch Alkohol abgeschieden, dann die Schwefelsäure durch Pottasche neutralisirt. Die Flüssigkeit wird hierauf filtrirt und das Filtrat aufs Neue eingedampft, worauf man dann einen gelben, durchsichtigen, sehr süssen, unkrystallisirbaren Syrup erhält, der unter dem Namen „Glycyrrhizin“ in den

Handel kommt. Um diesem Syrup Consistenz zu geben und ihn in Stangen rollen zu können, wird er mit Stärke, Erbsmehl, Gummi arabicum oder anderen Stoffen versetzt. — Da sich der Syrup leicht, ohne andere Zusätze eindicken lässt zu einer Masse, die billig ausgeführt und für viele Zwecke den gewöhnlichen Succus Liquiritiae des Handels ersetzen könnte, so wäre es offenbar zweckmässiger, diese Methode zu wählen und die Zusätze wegzulassen. — Gute Wurzeln ergeben in der Regel 30 Procent Syrup, doch dürfte diese Ausbeute durch rationellere Kultur und Verarbeitung nicht unbedeutend zu erhöhen sein. *(Aus dem „Colonies and India" durch D. Am. Ap.-Z.)* *P.*

Behandlung der Krätze. — Wegen der angeblich vielfachen Inconvenienzen, die mit der Anwendung des Perubalsams, des Styrax etc. verbunden sein sollen, wird ein altes Mittel als sehr nützlich empfohlen, welches aus einer Mischung von

15 Thln. Sabadillsamen,
90 „ Olivenöl,
90 „ Alkohol

besteht.

Nachdem dieselbe 48 Stunden bei mässiger Temperatur digerirt hat, wird sie wohl umgeschüttelt von dem Kranken Abends eingerieben und am zweiten Tag ein Seifenbad genommen, um alle Reste der Mixtur und der Milben loszuwerden. Das Unangenehme bei Anwendung dieses Mittels soll das nach dieser Sabadilla-Einreibung auftretende Jucken sein.

Um den üblen Geruch bei krebsigen Geschwüren zu verhüten, hat W. E. Buck (Brit. med. Journal) eine gesättigte Lösung von unterschwefligsaurem Natron mit Erfolg angewandt, nachdem die übrigen Desinfectionsmittel wirkungslos geblieben waren.

Gegen übelriechende Fussschweisse wird von J. L. Championnière eine 20% Borvaseline empfohlen, welche nach vorhergegangener Waschung der Füsse, zwischen die Zehen einzustreichen ist.

Als angenehmes, den Stoffwechsel herabsetzendes Getränk empfiehlt Prof. Semmola bei Infectionskrankheiten und bei fieberhaften Zuständen überhaupt, folgende Mischung:

Rp.: Glycerini purissimi 30,0
Acidi citrici 2,0
Aqua destillatae 500,0
DS.: Stündlich 1—2 Esslöffel.

Bei erfrorenen Gliedern wandte Lindenbaum mit schnellem Erfolge, nach Reinigung des leidenden Theiles mit Karbolwasser,

folgenden Verband an: er bedeckte denselben mit einer Schicht Naphthalin, auf welches er eine weitere Schicht weicher Gaze und gezupften Theerwergs brachte.

Bei heftigen Zahnschmerzen macht Guillot Einspritzungen von 1/2 Pravaz-Spritze Chloroform in das submuköse Zahnfleisch.

Pillen gegen chronische Blasenentzündung (Tompson).

Rp.: Acid. benzoic. 0,20
Glycerin pur. gutt. 1,
Pulv. gummos. q. s. pro una pilula.

10 bis 12 Stück, 2- oder 3 mal innerhalb 24 Stunden. — Anstatt der Benzoësäure kann auch Benzin, Peru- oder Tolubalsam gegeben werden. Als lokales Mittel empfiehlt sich oberhalb der Symphyse ein warmes Cataplasma mit Senfmehl. *(Durch D. Med.-Ztg.)*

P.

Bei Knochenerweichung hat (nach dem Centralbl. f. klin. Med.) Prof. Busch in Bonn in 2 Fällen sehr gute Erfolge von den Wegener'schen Phosphorpillen beobachtet. Die Formel für dieselben ist:

Rp.: Phosphori 0,025
M. terendo exactissime cum Syrupi simpl. . . 7,5
adde
Pulv. rad. Liquiritiae 10,0
Pulv. gummi arabici 5,0
Gummi Tragacanth. 2,5

f. pil. 250. 2 mal täglich eine Pille, vorsichtig zu steigen. *(Durch D. Med.-Ztg.)*

Gegen die Cholera asiatica wird von Jobst und Burkart das Cotoin empfohlen und zwar in folgender Form:

Innerlich:

Cotoin. pur. 1,0
Emuls. amygd. 200,0
Syr. amygd. 40,0
S. Alle 1/4 — 1/2 St. 2 Esslöffel.

Cotoin. pur. 2,0
Pastae Cacaot. sacch. . . 3,0
Div. in dos. X.
S. Jede 1/2 — 1 St. 1 Pulver.

Subcutan:

Cotoin. pur. 1,0
Aether. 4,0
Alle 1/4 — 1/2 — 1 St. eine Pravaz'sche Spritze.

Soll die Einspritzung schmerzstillend wirken, empfiehlt sich ein Zusatz von 2 — 4,0 Chloralhydrat.

(Rundschau f. d. Int. d. Pharm. durch D. m. Ztg.)

Theerpillen von P. Vigier.

Rp.: Picis dep.
Benzoës
Pulv. Doweri an 1,0.

f. pil. X. S. 3 mal täglich 1 Pille. *(Rundschau f. d. Int. d. Pharm. durch D. m. Ztg.)*

Bei chronischen Hautkrankheiten empfiehlt Casarini eine Salbe von 1 — 2 — 3 Theilen Eisenperchlorid auf 30 Theile Fett oder, als Waschung, auf 1 — 2 — 3 Theile Wasser. *(Durch D. Med.-Ztg.)*

Zur Desinfection der Zimmerluft werden von Tanret Räucherkerzen mit Eukalyptol, Carbol, Thymol oder Kressol empfohlen. *(Durch D. Med.-Ztg.)* *P.*

Ueber die Wirkung des Fuchsins gehen die Meinungen bekanntlich sehr auseinander, was ohne Zweifel seinen Grund in der verschiedenen Reinheit des von den Experimentatoren zu ihren Versuchen verwendeten Präparates hat. Eugenio Fazio hat sich der Mühe unterzogen, alle die verschiedenen Meinungsäusserungen, soweit sie in der Literatur niedergelegt sind, einer vergleichenden Durchsicht zu unterwerfen, deren Ergebniss er in einer längeren Abhandlung in der „Revista Italiana di Terapia ed Igiene" veröffentlicht, und deren Schlussfolgerungen sich in wenige Worte zusammendrängen lassen. Ueber einen Punkt herrscht zwischen allen Autoren vollkommene Uebereinstimmung, nämlich über die Schädlichkeit eines arsenhaltigen Fuchsins. Um so verschiedener lauten die Ansichten über die Wirkungen des reinen Fuchsins. Die Einen erklären dasselbe für unschädlich, ja sogar in Fällen von Albuminurie für therapeutisch werthvoll, sei es in Folge doch noch darin vorhandener ganz minimaler Arsenspuren, sei es in Folge eigener directer specifischer Wirkung. Die Anderen dagegen stellen jede therapeutische Wirksamkeit des Fuchsins schlechtweg in Abrede und glauben sogar eine schädliche cumulative Wirkung desselben auf das Blut und die Gewebe, speciell die Knochensubstanz, behaupten zu dürfen. Aus all' dem hat Fazio nur den einen Schluss zu ziehen vermocht, dass neue, ernste Studien über diesen Gegenstand wünschenswerth seien. *(L'Orosi, Anno VI Nr. 9.)* *Dr. G. V.*

Ein Syrupus Aurantii ferratus wird unter dem Namen Sciroppo di melarancio ferruginoso von Carlo Pavesi als ein Mittel gerühmt, welches alle die zahllosen guten Eigenschaften und Heilkräfte des Eisens und der Pomeranze in sich vereinige. Zu seiner Herstellung werden 10 reife Pomeranzen mit 75 g Eisenpulver 14 Tage lang unter Luftzutritt digerirt, dann ausgepresst und das Filtrat mit 500 g Zuckerpulver und 75 g Citronenwasser zum Syrup verarbeitet. Das Präparat soll angeblich von jedem unangenehmen Eisengeschmack frei sein und eine gelblich braune Farbe haben. *(L'Orosi, Anno VI Nr. 9.)* *Dr. G. V.*

Eine neue Verbindung von Chinin mit Chloral glaubt Mazzara als Prototyp einer Reihe von Verbindungen des Chlorals mit Alkaloiden der Aufmerksamkeit der Chemiker empfehlen zu sol-

len. Wenn man einer Lösung von Chinin in Chloroform eine äquivalente Menge Chloral zusetzt, so findet eine Temperatursteigerung statt. Ueberlässt man die Mischung bei gewöhnlicher Temperatur der Verdunstung an trockener Luft, so erhält man einen gallertartigen, durchscheinenden, gelblichen Rückstand. Wird dieser in kaltem Aether aufgenommen und dann die ätherische Lösung gelinde erwärmt, so beginnt alsbald eine so reichliche Ausscheidung einer weissen warzenförmigen Krystallisation, dass in kurzer Zeit die ganze Flüssigkeit dadurch in einen Brei verwandelt wird. Auf viel kürzerem Wege erhält man den nämlichen, nach der Formel

$$\left.\begin{matrix} C^{20}H^{24}N^2O^2 \\ CCl^3COH \end{matrix}\right\}$$

zusammengesetzten Körper, indem man 32 Thle. wasserfreies Chinin in Chloroform löst, diese Lösung mit wasserfreiem Aether verdünnt, 147,5 Thle. Chloral zusetzt und gelinde erwärmt. Die Bildung der bald die ganze Flüssigkeit durchsetzenden Warzenkrystalle geht von den Wandungen der benutzten Porzellanschale aus, so dass man nunmehr die Ausscheidung nur auf einem Filter zu sammeln, mit kaltem Aether zu waschen und schliesslich über Schwefelsäure zu trocknen braucht, um die erwähnte Verbindung als schneeweisse, sehr leichte Masse zu erhalten, welche anfänglich geschmacklos, doch einen leicht bitteren Nachgeschmack besitzt. An trockener Luft unveränderlich verflüchtigt sich Chloralchinin bei 149°. Seine Lösungen in verdünnten Säuren zeigen die Fluorescenz der Chininlösungen und geben auch die bekannte Reaction mit Chlorwasser und Ammoniak, mit Natriumbicarbonat einen chlorfreien Niederschlag, so dass es scheint, als ob das Chloralchinin in wässeriger Lösung nicht existiren könne, sondern zersetzt werde. *(L'Orosi, Anno VI Nr. 9.)* *Dr. G. V.*

Zur Zuckerbestimmung im Harn. — Die Beobachtung ist nicht neu, dass nach innerlicher und subcutaner Anwendung von Chloral, Copaivabalsam, Camphor, Phenol, Toluol u. A. ein Harn resultirt, welcher in Folge eines Gehaltes an Urochloralsäure oder anderen gepaarten Verbindungen einerseits Fehling'sche Kupferlösung reducirt und polarisirtes Licht links dreht, andererseits aber die Bestimmung gleichzeitig vorhandenen Harnzuckers unsicher macht. In welcher Weise und in welchem Grade die Zuckerbestimmung im Harne solcher Diabetiker beeinflusst erscheint, welche mit Chloralhydrat behandelt werden, hat Pelloggio zum Gegenstande eingehender Studien gemacht, deren Resultate er in wenigen Sätzen zusammenfasst. Wenn ein Harn in der bei quantitativer Bestimmung des Zuckers gebräuchlichen Weise mit Fehling'scher Lösung behandelt wird und es findet dabei die normale Entfärbung der letzteren unter gleichzeitiger Bildung des Kupferniederschlags statt, so ist entweder Urochloralsäure überhaupt nicht oder doch nur in solcher Menge vorhanden, dass dadurch die Resultate auch einer quantitativen Zucker-

bestimmung nicht alterirt werden, und man solche ruhig vornehmen kann.

Wenn die erhitzte Fehling'sche Kupferlösung auf Zusatz einiger Tropfen des zu untersuchenden Harns alsbald einen flockigen missfarbig gelblichen Niederschlag giebt und Dichroismus in dem Sinne eintritt, dass die Flüssigkeit in einem gegebenen Augenblicke im reflectirten Lichte gelbgrün, im durchfallenden roth erscheint, so ist Urochloralsäure in einem solchen auf den Zucker bezogenen Verhältnisse vorhanden, dass auf die Dosirung des Zuckers verzichtet werden muss; von letzterem sind dann stets weniger als 14 g, meistens weniger als 10 g im Liter Harn enthalten.

Wenn die Fehling'sche Lösung mit 20—30 CC. eines zuvor durch Bleisubacetat und nachherige Fällung mit Natriumcarbonat geklärten Harnes versetzt weder Niederschlag noch Trübung giebt oder doch eine gelbliche Färbung erst nach längerem Erhitzen und nachfolgendem Stehenbleiben eintritt, so darf auf vollständige Abwesenheit von Zucker geschlossen werden. *(Annali di Chimica applicata alla Farmacia ed alla Medicina. Vol. 77 Nr. 2 pag. 75.)* *Dr. G. V.*

Saponin. — Der Mangel an Uebereinstimmung in den Angaben derjenigen Chemiker, welche sich wie Overbeck, Bolley, Bussy, Crowfurt, Rochleder, Payr und Schwarz speciell mit Saponin beschäftigt und darüber geschrieben haben, veranlasste Schiaparelli zu neuen Studien über diesen Gegenstand. Er zog die Wurzel der Saponaria mit kochendem Alkohol aus und reinigte das sich beim Erkalten und längeren Stehen ausscheidende, noch mit einem harzartigen Stoff und mineralischen Bestandtheilen verunreinigte Saponin zunächst durch wiederholte Aufnahme in heissem Weingeist und Behandeln mit Thierkohle, wo ein zwar nahezu weisses, aber von unorganischen Körpern doch noch nicht ganz freies Product erhalten wurde. Zuerst über Schwefelsäure, dann im heissen Luftstrome bei 100°—120° getrocknet betrug der Einäscherungsrückstand immer noch etwa 3 Procent. Es wurde deshalb eine weitere Reinigung vorgenommen, indem man die kalt gesättigte wässerige Lösung des Saponins mit einer eben solchen von Barythydrat fällte, den gewaschenen Niederschlag von Saponin-Baryt durch Einleiten von Kohlensäure zersetzte und die letzten Barytspuren durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure entfernte. Das zur Syrupconsistenz abgedampfte Filtrat wurde mit Aetherweingeist gefällt, der Niederschlag in Wasser aufgenommen und diese Operation mehrmals wiederholt, wodurch ein schneeweisses, schliesslich über Schwefelsäure getrocknetes Präparat erhalten wurde, welches von unorganischen Bestandtheilen und sonstigen fremden Stoffen völlig frei sich nach der Formel $C^{32}H^{54}O^{18}$ zusammengesetzt zeigte. Von schneeweisser Farbe, amorph und geruchlos, erregt es heftiges Niesen, schmeckt unangenehm, wirkt giftig, löst sich sehr leicht in Wasser, wenig in

Weingeist, gar nicht in Aether, Benzin und Chloroform. Auf Platinblech erhitzt verbreitet es einen Geruch nach gebranntem Zucker und hinterlässt schliesslich eine poröse, schwer verbrennliche Kohle. Durchaus eigenthümlich ist die Fähigkeit des Saponins, die Abscheidung sonst unlöslicher Verbindungen aus Wasser zu verhindern und dieselben gewissermaassen in einem colloïdalen Zustande zu erhalten. So geht z. B. eine mit Schwefelwasserstoff behandelte Saponin enthaltende Bleiacetatlösung schwarz durchs Filter, kohlensaures Baryum, ja selbst Baryumsulfat bleiben in gewissem Umfange gelöst. Diese Eigenschaft des Saponins erschwert natürlich die Reindarstellung desselben bedeutend. Es ist übrigens nicht recht verständlich, wie dessen ungeachtet der Autor gerade die Bindung des Saponins an Baryt und die Wiederentfernung des letzteren durch Kohlensäure und Schwefelsäure zur Reingewinnung benutzen konnte. Dass von Saponinlösungen auch Gase mechanisch in ziemlicher Menge gebunden werden können, steht wohl in einem gewissen Zusammenhange mit dem starken Schaumgeben der ersteren. Die bei dem Erhitzen von Saponin mit stark verdünnten Säuren neben Sapogenin entstehende Glycose besitzt ein ungewöhnlich schwaches optisches Drehungsvermögen. Für das Sapogenin wird der Name Saponetin vorgeschlagen, so dass also wohl gelegentlich einmal in der Litteratur unter diesem neuen Namen der alte Bekannte wieder auftauchen kann. *(Annal. di Chim. appl. all. Farm. ed Med. Vol. 77, Nr. 2, pag. 65.)* *Dr. G. V.*

Neues Alkaloïd in Buxus sempervirens. — Das in Buxus sempervirens vorkommende mit dem Bebeerin identische Buxin ist bekannt. Von einem zweiten darin enthaltenen und Parabuxin genannten Alkaloïde weiss man, dass es aus den Lösungen seiner Salze durch Aetzalkalien als weisse Gallerte gefällt wird, und dass sein Sulfat mikroskopische Nadeln bildet. Barbaglia ist es jetzt gelungen, einen dritten basischen Körper aus diesem Gewächse zu gewinnen. Seine Trennungsmethoden der drei Körper gründen sich darauf, dass Oxalsäure aus der concentrirten alkoholischen Lösung das Buxin nicht, dagegen vollständig sowohl das Parabuxin als auch den neuen Stoff, das Buxinidin, niederschlägt. Aus diesem gemischten Niederschlage werden die beiden letzteren Körper wieder gemeinschaftlich rein abgeschieden und sodann durch Aether getrennt, welcher nur Parabuxin auszieht, das Buxinidin aber zurücklässt. Dasselbe bildet ein schneeweisses amorphes Pulver und ist weder in Wasser noch in Aether, wohl aber in Weingeist etwas löslich. Mit einem Stückchen Natron in einem Röhrchen erhitzt und das Product in Wasser aufgenommen, mit Salzsäure angesäuert und mit Eisenoxyduloxydsalzlösung versetzt, entsteht ein reichlicher Niederschlag von Berlinerblau. Auf Platinblech schmilzt das Buxinidin anfänglich, um bei steigender Temperatur mit russender Flamme ohne Rückstand zu verbrennen. Von verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure, Essigsäure wird

es leicht und ohne Färbung gelöst zu Flüssigkeiten, welche neutral reagiren, wenn Buxinidin im Ueberschusse zugesetzt war, wie denn überhaupt der basische Charakter des neuen Körpers ausser Zweifel steht. *(Annali di Chimica applicata alla Farmacia ed alla Medicina. Vol. 77, Nr. 1, pag. 5 der Gazzetta Chimica 3.)* *Dr. G. V.*

Hefesurrogate. — Wie aus einer Mittheilung von Casali in Bologna hervorgeht, haben unsere Nahrungsmittelchemiker alle Ursache, die unter dem Namen Backpulver im Handel cursirenden Hefensurrogate scharf im Auge zu behalten. Die Analyse einer Sorte desselben ergab neben 3 Proc. Wasser und 39 Proc. Natriumbicarbonat nicht weniger als 58 Proc. Aluminiumsulfat. Bedenkt man, dzss laut Gebrauchsanweisung von dieser Mischung je 40 g auf 1 Kilo Mehl verwendet werden sollen, so ergiebt sich eine Dosis Aluminiumsalz, gegen welche die mitunter als streng verpöntes Klärungsmittel des Weines gleichwohl benutzte Alaunmenge ein Kinderspiel ist. Die Nachtheile für die Verdauung, welche mit dem Genuss von Thonerdesalzen, die ja bekanntlich mit den Albuminaten unlösliche Verbindungen eingehen, verknüpft sind, bedürfen keiner ausführlichen Beweisführung. *(Annali di Chimica appl. alla Farm. ed alla Medic. Vol. 77, Nr. 1, pag. 16.)* *Dr. G. V.*

Schwefelsäure im Wein. — Bei Weinuntersuchungen kommt es hinsichtlich der Schwefelsäurebestimmung nicht immer, wie bei den gegypsten Weinen, auf die Menge der überhaupt vorhandenen Schwefelsäure an, sondern häufig, nämlich wenn es sich um förmliche fabricirte Kunstweine handelt, soll die Frage entschieden werden, ob freie Schwefelsäure zugesetzt worden ist. Mit vollem Recht machen nun A. und D. Gibertini darauf aufmerksam, dass diese Frage nur entschieden werden kann, wenn man weiss, in welchem Zustande sich in einer Weinsteinlösung die Schwefelsäure befindet, welche man höchstens in einer zur völligen Zersetzung des Kaliumbitartrats gerade erforderlichen Menge zugesetzt hat. Es sind ja drei Fälle denkbar. Entweder kann in sehr verdünnter Weinsteinlösung, wie sie der Wein beispielsweise darstellt, eine Reaction überhaupt ausbleiben und die Schwefelsäure frei in der Flüssigkeit gelöst bleiben. Zweitens könnte die gesammte Schwefelsäure sich mit dem Kalium zu neutralem Sulfat vereinigen und alle Weinsäure in Freiheit setzen, und endlich könnte dieses nur mit der Hälfte der letzteren geschehen und Kaliumbisulfat sich bilden.

Eine Reihe eingehender Untersuchungen, deren einzelne Wiedergabe hier nicht am Platze wäre, haben den Autoren die Ueberzeugung verschafft, dass in Uebereinstimmung mit dem von Berthollet aufgestellten Gesetze, wonach Doppelzersetzungen nur im Falle der Entstehung eines festen oder gasförmigen Körpers vollständige werden, bei Zufügen einer höchstens zur Zersetzung gerade aus-

reichenden Schwefelsäuremenge zu Weinsteinlösungen immer ein Theil der Schwefelsäure im ungebundenen Zustande verbleibt. Hieraus würde sich mit Nothwendigkeit der Schluss ergeben, dass ein Wein, in welchem keine freie Schwefelsäure nachweisbar ist, überhaupt keinen Zusatz von solcher und in keinem Verhältnisse erhalten hat. *(Annali di Chimica applicata alla Farmacia ed alla Medicina. Vol. 77. No. 2. pag. 80.)* Dr. *G. V.*

Pheno-Resorcin nennt F. Reverdin eine durch Schmelzen bewirkte Mischung von 67 Thln. Carbolsäure und 33 Thln. Resorcin, der schliesslich noch 10 Proc. Wasser zugesetzt werden. Die Mischung bleibt flüssig und soll in Wasser in jedem Verhältniss löslich sein. *(La Ruche Pharm. New Remedies. August 1883.)* *M.*

Die Angaben über die Löslichkeit des Präparates in Wasser haben sich nach Controlversuchen, die Ref. mit demselben angestellt, als irrthümlich herausgestellt; wie bei der Verflüssigung des Gemisches durch Wasserzusatz, so zeigt sich auch in dem Löslichkeitsverhältniss eine Analogie mit der Carbolsäure; auf 100 Thle. Carbolsäure kann man 25 Thle. Wasser zusetzen, ohne dass bei gewöhnlicher Temperatur Ausscheidung eintritt. 30 Thle. Wasser bewirken dagegen eine Emulsion und erst in einem Verhältniss von etwa 94 Proc. Wasser und 6 Proc. Carbolsäure tritt wieder Lösung ein. Aehnlich lässt sich das Pheno-Resorcin mit dem doppelten Gewicht Wasser klar mischen, während es mit dem 3fachen Gewicht eine Emulsion bildet und klare Lösung erst wieder eintritt, wenn das Verhältniss dasselbe ist, wie bei der wässrigen Carbolsäurelösung, nämlich 6 Proc. Pheno-Resorcin und 94 Proc. Wasser. *Ref.*

Rasche Werthbestimmung von Malzextract. — Während man im Allgemeinen ein Malzextract für gut halten kann, das sich leicht in Wasser löst, angenehm schmeckt und längere Zeit ohne Gährung sich hält, sind bei einer genauen Werthbestimmung besonders folgende Punkte zu berücksichtigen: Das Extract muss von heller Farbe sein, da ein dunkles Präparat theilweise verbrannt sein kann und dann weder aktive Diastase noch lösliches Eiweiss enthält; die freie Säure darf einen gewissen Procentsatz nicht überschreiten, ebenso muss das Verhältniss von Wasser zu Trockensubstanz innerhalb gewisser Grenzen sich bewegen; die stickstoffhaltigen Bestandtheile, die Albuminate müssen in leicht verdaulicher Form vorhanden sein, der Hauptschwerpunkt dagegen liegt in dem Gehalt an activer Diastase. Weniger von Werth ist die Bestimmung der löslichen Phosphate in der Asche, da der Phosphatgehalt, je nachdem hartes oder weiches Wasser zur Verwendung kam, bedeutend schwankt und selbst ein Zusatz von Phosphat zu sonst werthlosen Fabrikaten denkbar ist.

Nach einem Untersuchungsgang von Carl Junck geschieht die Bestimmung von Trockensubstanz und Wasser mittelst dem Maltometer von Czeczetka oder nach der Griessmayer'schen Tabelle, (Fresenius, Anal. Zeitschr. 1880. p. 104) oder auch nach einer von Junck aufgestellten Tabelle aus dem spec. Gewicht einer 50 proc. Lösung. Ein gutes Extract soll nicht mehr als 25 % Wasser enthalten, da in verdünnteren Lösungen die Diastase sich rasch zersetzt. Salicylsäurezusatz, durch Ausschütteln mit Aether leicht nachweisbar, findet man bei wasserreichen Extracten, um der Zersetzung des Dextrins vorzubeugen; dieser ist aber zu verwerfen, da schon $^1/_4$ Proc. Salicylsäure die Diastase unwirksam macht. Die Bestimmung der freien Säure, als Milchsäure vorhanden, neben der sich in älteren Präparaten auch andere Säuren bilden, geschieht mit einer Aetznatronlösung von 5 g. im Liter, von der zur Neutralisation von 10 g. Malzextract nicht mehr als 6 — 7 C.C. nöthig sind, andernfalls ist die Dauerhaftigkeit zweifelhaft, wenigstens die Diastase nicht haltbar.

Zur Bestimmung der diastatischen Wirkung bringt man nach Junck in 12 Gläser je 60 g. Wasser und 2 Tropfen einer aus 2 g. Jod, 4 g. Jodkalium und 150 g. Wasser hergestellten Jodlösung; andrerseits bereitet man durch längeres Kochen einen Stärkekleister aus 10 g. Stärke und 150 g. Wasser und versetzt, auf 38° C. abgekühlt, diesen mit einer Lösung von 10 g. Malzextract in 10 g. Wasser; schon nach 1 Minute macht ein gutes Malzextract den Kleister dünnflüssig; von da an bringt man jeweils nach Verlauf einer Minute 2 Tropfen der mit Malz versetzten Stärkelösung in ein Glas Jodlösung und beobachtet genau die Zeit, bis zu welcher die invertirte Stärkelösung die Farbe der Jodlösung nicht mehr verändert. Die zur völligen Invertirung nöthige Minutenzahl dient als Maassstab für den Gehalt an Diastase; ein gutes Malzextract löst bei 38° C. in 10 Minuten sein eigenes Gewicht Stärke, bei höherer Temperatur noch mehr und rascher.

Die Eiweisskörper werden bestimmt in einem in 100 Theile eingetheilten Cylinder, den man mit 80 C.C. kalt gesättigter Pikrinsäurelösung und 20 C.C. Malzextract beschickt; unter Umschütteln löst sich das Extract bis auf das Eiweiss, dessen Menge nach 24 stündigem, ruhigem Stehen an den unteren Theilstrichen abgelesen werden kann, deren jeder 1 % bei 100° C. getrocknetes Eiweiss repräsentirt; ein gutes Malzextract enthält durchschnittlich 3 — 3,25 % Eiweiss.

Zur Bestimmung von Dextrin, Zucker und Glycerin werden 2 — 5 g. Malzextract mit 20 g. trocknem Sand bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet, die Mischung in einem kleinen auf der chemischen Waage wägbaren Glaspercolator mit Aether extrahirt, dessen Verdampfungsrückstand übereinstimmend mit dem Gewichtsverlust des Apparates das Hopfenharz ergiebt; mit einer

Mischung von 2 Vol. absolutem Weingeist und 3 Vol. Aether zieht man das Glycerin aus und bestimmt es aus der Gewichtsdifferenz, ebenso den Zucker durch starken Weingeist, während im Apparat ausser dem Sand Dextrin und Albumin bleiben, von denen ersteres durch heisses Wasser ausgezogen werden kann. Das Mehrgewicht gegen den ursprünglichen Sand ergiebt das Albumin und durch nochmaliges Glühen muss zur Controle das Gewicht des Sandes erhalten werden. *(Amer. Journ. of Pharm. Juni 1883. pag. 289.)*
M.

Unreines salpetrigsaures Natrium. — Wie nöthig es ist, auch selten gebrauchte dem Handel entnommene Präparate zu untersuchen, zeigt eine von Peter Macewan gemachte Zusammenstellung einer Reihe von Analysen des betreffenden Salzes, das in drei unter zwölf Fällen weniger als 1 Proc. Nitrit enthielt, sondern wesentlich aus Nitrat und Carbonat bestand. Es ist dies auf die Herstellungsart zurückzuführen, die meist durch Zusammenschmelzen des Nitrates mit Kohle geschieht und neben dem Nitrit auch Nitrat, Carbonat und Hydrat liefert. Verschiedene der Methode anhaftende Uebelstände fallen weg, wenn man als Reductionsmittel fein vertheiltes Blei oder Kupfer anwendet, besonders ist die Schmelze weit reicher an Nitrit, das aber auch hier durch häufiges Umkrystallisiren von den begleitenden Salzen zu trennen ist; Nitrat und Carbonat krystallisiren zuerst aus und die Reinheit des Nitrites lässt sich leicht auf 98,5 Proc. steigern.

Die Controle des Präparates geschieht am einfachsten durch Titrirung mittelst $^1/_{10}$ Permanganat; in 10 C.C. mit dem gleichen Volum verdünnter Schwefelsäure gemischte Permanganatlösung lässt man aus einer Bürette von der 1 procentigen Lösung des Nitrites so lange zufliessen, bis constante Gelbfärbung eintritt; man nimmt von drei Titrirungen das Mittel und berechnet das Nitrit, von dem 0,0345 g. je 10 C.C. der Permanganatlösung entsprechen. *(The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 686. p. 121.)* *M.*

Das ätherische Oel von Betula lenta Lin. ist nach Untersuchungen von P. Pettigrew (an der pharmaceutischen Schule in Philadelphia) in frischem Zustand farblos, stark lichtbrechend und im Geruch an Gaultheriaöl erinnernd, von dem es jedoch durch das specifische Gewicht sich unterscheidet, das bei Betula 1,180, bei Gaultheria 1,0318 ist, während in der Ver. Staaten-Pharmacopöe, sowie in Lehrbüchern als spec. Gewicht von Gaultheriaöl 1,180 angeführt ist, woraus, sowie aus dem Salicylsäuregehalt der beiden Oele geschlossen werden kann, dass das Betulaöl zum Verschneiden, sowie als Substitut für Gaultheriaöl im Handel vorkommt. Beim Einkauf des für Parfumeriezwecke vielfach benutzten Gaultheriaöl müsste man demnach ausser auf feinen Geruch auch auf das rich-

tige spec. Gewicht sehen. *(Amer. Journ. of Pharm. August 1883. pag. 385.)* *M.*

Eisenrostflecken in Wäsche lassen sich entfernen durch eine Pulvermischung von 50 Thln. Tartar. depur., 50 Thln. Kal. bioxal. und 1 Thl. Ol. Rorismar., die man auf dem befeuchteten Flecken über einer warmen Zinnplatte zerreibt. *(New Idea.)* *M.*

Effervescirende granulirte Salze bereitet J. W. Hurty nach der allgemein üblichen Methode durch Durchreiben einer mit Weingeist befeuchteten Pulvermischung aus 10 Th. Natr. bicarb., 9 Th. Acid. tartar. und der gewünschten Menge des Arzneisalzes als citronensaure Verbindung durch ein Sieb von bestimmter Weite und Trocknen auf Musslinhorden.

Lith. citric. efferv. enthält auf 19 Th. Mischung von Natron und Weinsäure 1 Th. Lith. citric.; Ferr. citric. efferv. enthält 1 Th. Ferr. citric. ammon. auf 19 Th.; Coffein. citric. efferv. 1 Th. Coffein. citric. auf 76 Th. und die Magnes. citric. efferv. 6 Th. Magnes. citric. auf 19 Th. Pulvermischung; die Magnes. citric. wird bereitet aus 200 Th. Citronensäure, 60 Th. Magnes. usta und 600 Th. Wasser, Filtriren der heissen Lösung und Trocknen der nach dem Erkalten erstarrten Masse bei gewöhnlicher Temperatur.

Die fälschliche Bezeichnung dieser effervescirenden Pulver als Citrate trotz der Herstellung aus Weinsäure soll durch Verwendung der beigemengter wirksamer Stoffe in citronensauren Verbindungen bemäntelt werden; doch sind auch die meist theuer stehenden Präparate des Handels wohl in der Mehrzahl aus Weinsäure hergestellt. *(The Chemist and Druggist. Sept. 1883. pag. 435.)* *M.*

Subcutane Injectionen von Chloroform werden an Stelle von Morphiuminjectionen bei Zahnschmerzen von Dr. Guillot empfohlen; der Vorzug soll in der viel rascheren Wirkung sein bei einer Dosis von einer halben Pravaz'schen Spritze, wobei die Nadel ziemlich tief ins Zahnfleisch einzuführen und Vorsicht zu brauchen ist, dass beim Herausziehen der Nadel kein Chloroform zurückfliesst. *(The Therap. Gazette. Sept. 1883. pag. 366.)* *M.*

Syrupus Lactucarii. — Nels. D. Streeter giebt dazu folgende Vorschrift, nach welcher das Lactucarium vollständig erschöpft wird und ein möglichst kräftiger Syrup resultirt, der mit Wasser und Weingeist in jedem Verhältniss ohne Trübung mischbar ist; 5 Th. Lactucarium werden mit dem gleichen Gewicht Aether in verschlossener Flasche 24 Stunden macerirt, dann nach Zusatz von 10 Th. Wasser und tüchtigem Umschütteln der Aether verjagt bis zum völligen Verschwinden des Aethergeruches, nach dem Erkalten 3 Th. Weingeist zugesetzt und wieder 24 Stunden macerirt. Das Ganze bringt man

in den Percolator, lässt abtropfen und giesst allmählich so viel aq. flor. aurantii auf, dass die Colatur 30 Th. beträgt; getrennt von dieser gewinnt man durch Aufgiessen von destillirtem Wasser ein zweites Percolat, bis dieses geschmacklos abläuft, das man sodann auf 6 Th. eingedampft mit der ersten Colatur vereinigt; das Filtrat ergänzt man auf 35 Th. und kocht mit 65 Th. Zucker zum Syrup. *(Amer. Journ. of Pharm. Aug. 1883. pag. 393.)* *M.*

Fluidextract von Vanille soll besonders feines Aroma bekommen und dieses beim Altern sich noch verbessern, wenn man nach J. F. Patten 250 g. Vanille mit dem gleichen Gewicht Zucker zu mässig feinem Pulver zerreibt, mit 950 C.C. Weingeist 1—2 Monate macerirt, dann 1660 C.C. Weingeist und 1185 C.C. Wasser zusetzt und nochmals 1 Monat macerirt. *(Pennsylv. Pharm. Assoc. — Amer. Journ. of Pharm. August 1883. pag. 403.)* *M.*

Haltbarer Syrupus ferri jodati. — Als Ursache der Veränderung, die ein Jodeisensyrup nach kürzerer oder längerer Aufbewahrung erleidet, constatirte Alwin G. Hammer eine im fertigen Syrup vor sich gehende Invertirung des Rohrzuckers in Traubenzucker, der vom Momente der Farbenänderung an nachgewiesen werden kann, nachdem natürlich der angewandte Rohrzucker vorher auf Abwesenheit von Traubenzucker geprüft worden. Sobald sich einige Procent Traubenzucker gebildet haben, scheint die Umsetzung wieder still zu stehen und der Syrup wird, dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt, wieder farblos und hält sich lange Zeit ohne weitere Veränderung. Den Vorgang erklärt sich Hammer auf die Art, dass eine wässrige Lösung von Eisenjodür unter dem Einfluss des atmosphärischen Sauerstoffs sich theilweise zersetzt unter Freiwerden von Jod und Eisenoxyd; unter dem Einfluss von Wärme oder direktem Sonnenlicht bildet sich Jodwasserstoffsäure, die wiederum unter Reduction zu Jod den Rohrzucker invertirt, während anderseits der restirende Rohrzucker auf das gefällte Eisenoxyd reducirend wirkt, das freigewordene Eisen mit dem Jod wieder in Verbindung tritt und zugleich der Gehalt an Traubenzucker steigt; ist letzterer in genügender Menge gebildet, so erweist sich das Eisenjodür weiteren oxydirenden Einflüssen gegenüber widerstandsfähig.

Darnach lässt sich der Jodeisensyrup dadurch haltbar machen, dass man den Zucker theilweise durch Traubenzucker ersetzt oder letzteren aus Rohrzucker während der Reaction zwischen Jod und Eisen sich bilden lässt, wonach die Vorschrift für einen haltbaren Syrup (nach den Verhältnissen der Verein. Staaten-Pharmac.) folgende wäre:

Jodi 2 Unzen
Ferri pulv. 300 Grains
Aq. destill. 3 fl. Unzen
Syrup. simpl. 9. dto.

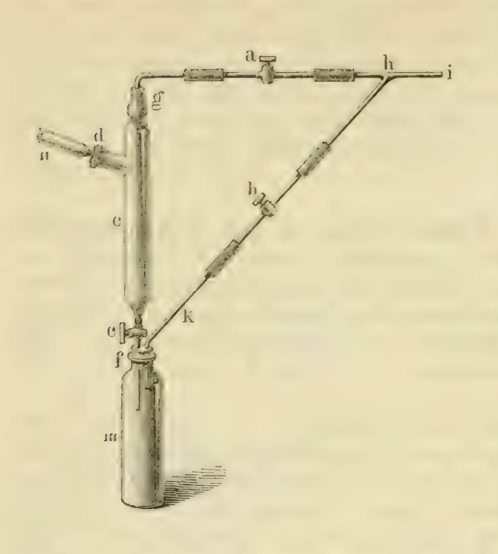
Jod, Eisen und Wasser werden in einem dünnwandigen Kolben bis zur Beendigung der Reaction öfters geschüttelt, dann nach dem Zusatz von 4 fl. Unzen Syrup allmählich bis zum Kochen erhitzt, in eine graduirte Flasche filtrirt, die 12 fl. Unzen auf 100° C. erwärmten Syrup. simpl. enthält, und schliesslich mit Syrup auf 20 fl. Unzen ergänzt. *(The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 679. pag. 1078.)* *M.*

Amylnitrit und Nitroglycerin gegen Zahnschmerzen empfiehlt Atkinson als 1 procentige Lösung auf Baumwolle auf die schmerzende Stelle zu bringen und nach Aufhören des Schmerzes durch einen mit Opiumtinctur getränkten Wattebausch zu ersetzen, worauf meistens auf 4 Stunden die Schmerzen ausbleiben. *(The Practitioner. — The Quinologist. Vol. I. No. 7. pag. 218.)* *M.*

Pillen mit Lupulin und Campher. — Lupulin und Campher lassen sich mittelst der für Pillen üblichen Bindemittel schwer vereinigen, ohne dass sie durch die erforderliche Menge des Vehikels zu voluminös ausfallen; dieser Missstand lässt sich vermeiden durch einfaches Anstossen der gepulverten Mischung mit einigen Tropfen Aether. *(The Druggists' Circular. Vol. XXVII. No. 7. pag. 98.)* *M.*

Carthaminschminke. — Aus den mit Wasser erschöpften Safflorblüthen wird der Farbstoff mit Sodalösung ausgezogen, durch Essigsäure auf eingelegte Baumwolle niedergeschlagen, diese getrocknet und wieder mit Sodalösung behandelt; anstatt nun diese alkalische Carthaminlösung auf reines Carthamin zu verarbeiten, fällt man durch Citronensaft den Farbstoff, nachdem der Lösung eine gewisse Menge venet. Talk zugesetzt worden, mit letzterem nieder und zerreibt den vorsichtig getrockneten Niederschlag, um ihn leicht an der Haut haftend zu machen, mit wenig Mandelöl. Die Schminke soll sich auch für die Lippen gut eignen. *(Druggist. — New Remedies. Sept. pag. 273.)* *M.*

Apparat zur fractionirten Destillation unter vermindertem Druck. — Die bei fractionirter Destillation im Vacuum oder unter vermindertem Druck sich bietende Schwierigkeit, die einzelnen Fractionen getrennt zu entfernen, ohne die Destillation zu unterbrechen, beseitigt Thorne durch die in beistehender Zeichnung veranschaulichte Construction. Der Recipient *e* ist 10—12 cm. lang, 10—12 mm. breit, wonach sich die übrigen Dimensionen richten. Bei *d* ist das Ende des Kühlrohres eingefügt, *a* und *c* sind einfache, *b* ein Dreiweghahn, *i* steht mit der Luftpumpe in Verbindung, die Kautschoukverschlüsse müssen alle luftdicht sein. Bei beginnender Destillation ist *c* geschlossen, *a* offen, *b* öffnet sich nach *h* und *k*,



aber nicht nach aussen. Sobald *e* genug Destillat enthält, wird *c* geöffnet und wenn das Destillat zähe fliesst, dessen Abfluss durch Schliessen von *a* beschleunigt. Vor dem Wechseln des Recipienten *m* wird *c* geschlossen, *b* so gedreht, dass *k* mit der Aussenluft, aber nicht mit *h* in Verbindung tritt. Unregelmässigkeiten im Druck werden wesentlich ausgeglichen durch Einschalten eines 2—3 Liter fassenden Reservoirs zwischen *i* u. die Pumpe. Wird das Destillat durch Luft alterirbar, so lässt sich beim Wechseln der Vorlage durch den nach aussen geöffneten Dreiweghahn *b* ein indifferentes Gas anstatt atmosphärischer Luft einführen. *(Journ. Chem. Soc. 43, 301. — New Remedies, September. pag. 276.)* *M.*

Schweflige Säure in der Atmosphäre von Lille. — Ladureau untersuchte die Luft in Lille auf schweflige Säure, deren Anwesenheit ihm das rasche Rothwerden von der Luft ausgesetztem blauem Lackmuspapier, sowie der bekannte der schwefligen Säure eigenthümliche Geschmack verrieth, der sich nach längerem Einathmen zeigt.

Verf. arbeitete mit einem 10 l fassenden Aspirator, der mit Uförmigen Röhren verbunden war; die eine enthielt mit Schwefelsäure imprägnirte Bimsteinstücke und die andere ganz reines Aetzkali in Stücken. Auch war noch ein Liebig'scher Kugelapparat mit reinster Kalilauge vorgelegt. In dem ersten Rohre mit Bimstein und Schwefelsäure wurde der Luft der Wasserdampf entzogen und die vorhandenen Ammoniakgase, Sulfite und Sulfüre zersetzt; das Ammoniak wurde absorbirt und die schwefligen Gase in Freiheit gesetzt. Die so freigewordenen Gase und die in freiem Zustande in der Luft existirenden verbinden sich mit dem Aetzkali der 2 letzten Röhren und bilden Sulfite und Sulfüre. Die Versuche wurden mehrere Monate lang fortgesetzt und so mehrere hundert Cubikmeter Luft analysirt. Die mit dem Aetzkali gebildeten Sulfite und Sulfüre wurden durch Oxydation in Sulfate umgewandelt. Ihre Menge wurde durch Fällen als Baryumsulfat bestimmt, hieraus die gebildete Schwefel-

säure und aus dieser die Menge der absorbirten schwefligen Säure ermittelt. Das Resultat war, dass die untersuchte Luft 1,8 C.C. schweflige Säure im Cubikmeter enthielt.

Verf. fand ausserdem, dass die Luft an windstillen Tagen 2,2 C.C. schweflige Säure im Cbm. enthielt, dagegen wenn der Wind die verschiedenen Luftschichten vermischt hatte, der Säuregehalt der Atmosphäre auf 1,4 C.C. pr. Cbm. sank. Dies erklärt sich leicht aus dem spec. Gewichte der schwefligen Säure, die an windstillen Tagen mehr in der Nähe ihrer Entstehung sich anhäuft. Auch im Regenwasser fand Verf. schwefelige Säure, Schwefelwasserstoff und Schwefelsäure, die als Schweflsäure bestimmt 2,2 g. im Hektoliter betrugen. Diesen hohen Gehalt verursachen einige Fabriken chemischer Producte und besonders eine Ultramarinfabrik im Stadtbezirke von Lille, die viel schweflige Säure in die Luft entsenden. Hierdurch entstehen natürlich Unzuträglichkeiten z. B. häufig auftretende Heiserkeit, sowie Luftröhrenentzündung und Reizungszustände der Athmungsorgane. Metallgegenstände werden rasch schwarz, empfindliche Farben werden angegriffen etc.

Zinkbedachungen und Bleiarbeiten bekommen Löcher und erfordern unaufhörliche Reparaturen. Dagegen zerstören die sauren Gase auch einen Theil der Miasmen, die sich immer zahllos in grossen dichtbevölkerten Städten bilden. Man beobachtete, dass in Zeiten von Cholera- oder Typhusepidemien Lille einen befriedigenden Gesundheitszustand hatte, und die Zahl der Opfer viel geringer war, wie in anderen gesünder gelegenen Städten.

Das Klima in Lille ist feucht und ungesund und verdankt die Stadt nach Ansicht des Verf. die geringere Intensität, mit der epidemische Krankheiten in ihr auftreten, der schwefligen Säure, welche, die Krankheitskeime in der Atmosphäre zerstörend, kräftig antiseptisch als Präservativmittel wirkt. Trotzdem wäre zu wünschen, dass man in Zukunft in den Städten nicht mehr die Anlage von Fabriken erlaube, die beträchtliche Mengen schwefliger Säure erzeugen. *(Annales de Chimie et de Physique. Série 5. Tome 29. pag. 427.)* *C. Kr.*

Ueber einige Reactionen des Tellurs. — E. Demarçay theilt mit, man habe den Tellurürlösungen eine rothblaue Farbe zugeschrieben; die reinen Tellurüre scheinen jedoch nach seiner Ansicht schwach gelb zu sein, die violette Farbe rührt entweder von Polytellurüren her oder vielleicht von etwas Tellursuboxyd. Wenn man eine stark alkalische Lösung eines Tellurüres mit einem Reductionsmittel: Phosphor, Hypophosphit, Aluminium etc. zum Sieden erhitzt, so tritt an Stelle der violetten Farbe eine sehr schwach blass gelbe. Lässt man dann wieder Luft zutreten, so erscheint die alte Farbe wieder.

Man kann bei diesem Versuche die violette Lösung durch die stark alkalische Lösung eines Tellurites ersetzen, dann bildet sich zunächst eine intensiv violette Färbung, die dann verschwindet, aber sich wieder zeigt, wenn man Luft hinzutreten lässt. Ist die Lösung nicht sehr alkalisch, so scheint ein Theil des Tellurs als Tellurwasserstoffsäure eliminirt worden zu sein. Die violette Verbindung scheint demnach der Bildung des Tellurüres vorauszugehen und von etwas Suboxyd herzurühren.

Wöhler gewann gewisse Methyl- und Aethylderivate des Tellurs, indem er von Methyl- oder Aethyl-Tellurüren ausging, Verbindungen, die schwer zu erhalten sind. Man kann diese Producte mit grösster Leichtigkeit erlangen, indem man während 48 Stunden das gepulverte Tellur bei etwa 80° mit Jodmethyl behandelt. Die 2 Körper verbinden sich, es bildet sich Tellurdimethylbijodür, das es ermöglicht, alle anderen Derivate des Tellurdimethyls und nach Wöhler besonders das Methyltellurür selbst darzustellen.

Die Aethylderivate können zweifellos auf analoge Weise erhalten werden. Man muss darauf achten, dass man das Gemenge nicht zu sehr erhitzt, denn das Methylbijodür, welches entsteht, zersetzt sich schon langsam bei 110° und sehr rasch bei 120°, indem es Jodtellur giebt. *(Bulletin de la Société chimique de Paris. Tome 40. Nr. 3. pag. 99.)* *C. Kr.*

Neues Verfahren zur Bestimmung von Methylalkohol in Aethylalkohol. — Van de Vyvere-Brüssel hatte kürzlich zu untersuchen, ob ein Firniss unter Anwendung von gewöhnlichem mit Holzgeist gemischtem Weingeist oder mit Methylalkohol allein hergestellt worden war. In ersterem Falle war die Menge des Methylalkohols zu bestimmen. War der Firniss nur mit Methylalkohol bereitet, so war er frei von Abgaben, sonst aber war ein Eingangszoll für ihn zu entrichten. Verf. erkannte die Unmöglichkeit einer exacten Bestimmung mit den gebräuchlichen Verfahren; so fand er z. B., dass die fractionirte Destillation unausführbar war, da die Siedepunkte der beiden Alkohole zu nahe bei einander liegen (Methylalkohol 66°, Aethylalkohol 78°); Verf. beschloss deshalb zur Trennung der beiden Alkohole die besondere Eigenschaft des Methylalkohols zu verwenden, dass er mit trockenem Chlorcalcium eine Verbindung eingeht, die einer Temperatur von 100° widersteht, sich aber durch Hinzufügen von Wasser zerlegt und den Holzgeist in Freiheit setzt. Zur Ausführung dieses Verfahrens wird das Untersuchungsobject, das die Alkohole enthalten soll, auf dem Dampfbade der Destillation unterworfen, bis alle flüchtigen Producte übergegangen sind. Diese flüchtigen Producte werden sodann über reiner calcinirter Soda auf dem Dampfbade destillirt, um die Alkohole wasserfrei zu erhalten. Hierauf bestimmt man das Volum des Gemenges. In einem Theile desselben constatirt man die Gegenwart des Methylalkohols. Der

andere Theil wird gewogen und mit einem gleichen Gewicht trocknen Chlorcalciums gemischt. Nach 24stündigem Contacte wird auf dem Dampfbade abdestillirt. Der Holzgeist bleibt gebunden und die übrigen flüchtigen Producte werden frei. Ist alles verflüchtigt, so fügt man zu dem festen Rückstande eine mit dem verwendeten Chlorüre gleichgrosse Menge Wasser und destillirt noch einmal. Man erhält alsdann den Methylalkohol mehr oder minder mit Wasser verdünnt, dessen Menge man aber stets leicht genau bestimmen kann. *(Journal de Pharmacie d'Anvers. Tome 39. pag. 301.)* *C. Kr.*

Ueber das Wiederauflösen der Harnpigmente zur Erleichterung der mikroskopischen Untersuchung von Harnsedimenten. — C. Méhu empfahl s. Z. das Zufügen von Ammoniumsulfat bis zur Sättigung, um Urobilin, die Gallenfarbstoffe etc. aus ihren sehr schwach sauren Lösungen zu fällen. Dieses Salz veranlasst das augenblickliche Ausscheiden der pathologischen Farbstoffe des Harns. Seitdem wendete Verf. dieselbe Methode an zum Ausziehen der Fettstoffe aus Chylusharn und zu dem der Pigmente aus violettem oder blauem Harn. Um nun diese Stoffe wieder zu lösen, benutzt Verf. eine wässerige kaltgesättigte Lösung von officinellem Natriumphosphat: $Na^2HPO^4 + 12H^2O$. Diese Lösung löst sehr leicht Urobilin, Uroerythrin und die gewöhnlichen Gallenfarbstoffe (Bilirubin, Biliverdin). Diese verschiedenen Pigmente können aus ihren Lösungen in dem Natriumphosphat durch Zufügen von Ammoniumsulfat bis zur Sättigung ausgeschieden werden. Oft enthält der Harn soviel Farbstoffe, dass sie sich beim Erkalten absetzen, auf den anatomischen Elementen fixiren und die Bestimmung dieser Elemente fast unmöglich machen, da dieselben mit einer mehr oder minder dicken Schicht von Granulationen aus alkalischen harnsauren Salzen, Uroerythrin, Urobilin und Gallenfarbstoffen überzogen sind. Auch die sonst so leicht erkennbaren Calciumoxalatkrystalle werden unkenntlich und bleiben unbemerkt, wenn sie mit Granulationen alkalischer Urate und verschiedenen Pigmenten überzogen sind. Leucocyte, Blutkörperchen, Spermatozoen etc. besitzen dann keine bestimmten Formen mehr, sie erscheinen wie mit einer feinen Sanddecke überzogen, die oft so sehr die Conturen verdeckt, dass sie der genauesten Untersuchung entgehen, wenn nur im geringsten die Menge der Farbstoffe ein wenig beträchtlich ist.

Bei an Rheumatismus, Pneumonie und Fieberaffectionen Leidenden setzt der erkaltende Harn ein ziegelfarbiges, rosenrothes, zuweilen intensiv rothes Sediment ab, dessen Färbung nach der Stärke des fieberhaften Zustandes verschieden ist.

Dieser Absatz ist durchgehends von Granulationen alkalischer Urate gebildet, die mit Uroerythrin und zuweilen Urobilin gefärbt sind. Um die anatomischen Stoffe von der bedeckenden Hülle zu befreien, fügt Verf. zu der erkalteten Flüssigkeit einige Tropfen bis

einige Gramm der Natriumphosphatlösung. In wenigen Augenblicken sind der Farbstoff und die Urate vollständig aufgelöst und die mikroskopische Untersuchung wird leicht.

In den meisten Fällen ist es vortheilhaft, diese Wiederauflösung bei dem Sedimente selbst und nicht in dem Harn vorzunehmen; auch empfiehlt Verf. die mikroskopische Untersuchung des Sedimentes vor und nach der Einwirkung der Natriumphosphatlösung vorzunehmen. Ein Ueberschuss des Reagens schadet nicht, wie dies bei der früher vom Verf. zum gleichen Zweck wie das Natriumphosphat verwandten kaltgesättigten Lösung von Natriumbicarbonat der Fall war, die zwar in den meisten Fällen genügende Resultate gab, bei der jedoch ein angewandter Ueberschuss nachtheilig wurde, indem er einige anatomische Elemente aufschwellte und ihren Zusammenhang aufhob. *(Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome 8. p. 228.)*

C. Kr.

Als camphorirte Schwefel-Lotion (Lotion au soufre et au camphre) empfiehlt Pierre Vigier: Rosenwasser 250, Campher 30, präcipitirter Schwefel 20, Gummi arabicum Pulver 8 Theile. Die Mischung bleibt beträchtliche Zeit homogen; scheiden sich endlich unlösliche Theile aus, so wird sie leicht geschüttelt. *(Gazette hebdomadaire de Méd. et de Chir. — American Journal of Phamacy. Vol. LV. 4. Ser. Vol. XIII. pag. 255.)*

R.

Liquor Laccae albae empfiehlt McDonnell als farblosen Schutzfirniss für Signaturen an Gefässen, welche keine stark alkoholische Flüssigkeiten enthalten. Er wird bereitet durch Lösen von 30 g. mässig fein gepulvertem weissen Schellack in $^1/_4$ Liter Aether, Schütteln der Lösung mit 15 g. Bleicarbonat und Filtriren durch Papier, wobei der erste Theil des Filtrates auf das Filter zurückgegossen wird, bis es völlig klar abläuft. Es kann auch gewöhnlicher Schellack benutzt werden, aber er giebt den Signaturen eine bräunliche Farbe. Der Firniss trocknet schnell und ist nach zwei- bis dreimaligem Ueberstreichen glatt und so hart, dass die Handwärme keinen Eindruck darauf hinterlässt. *(Proceedings California Phar. Soc. — American Journal of Pharmacy. Vol. LV. 4. Ser. Vol. XIII. pag. 270.)*

R.

Die Wurzel von Megarrhiza californica, Torrey, einer Cucurbitacee, untersuchte 1876 Heaney. Ihr bitteres Glucosid Megarrhizin scheint neuerdings Wilfred M. Young in reinerem Zustande erhalten zu haben. Sein Zersetzungsproduct Megarrhizeïn bildet weisse, federige Krystalle, löslich in heissem Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Aether und kaltem Wasser; in Dosen von 15,225 Millig. wirkt es purgirend.

Young fand noch ein zweites Glucosid Megarrhin, das dem Saponin ähnelt und die Eigenschaft besitzt, die Pupille zu erweitern.

Ferner zwei Harze, eines in Alkohol, das andere in Aether löslich. *(Proceedings California Coll. Phar. — American Journal of Pharmacy. Vol. LV. 4. Ser. Vol. XIII. pag. 195.)* *R.*

Japanischer Fischthran wird während der Verarbeitung der Fischabfälle zu Dünger extrahirt und diente raffinirt in Japan vor Einführung des Petroleums als Beleuchtungsmaterial. Neuerdings hat dieses Oel in Europa, hauptsächlich in England, einen Markt gefunden, wo es denselben Zwecken dient wie Menhaden-Oel, dem es in Aussehen und Eigenschaften ähnelt. Es wird in Kannen zu je 5 Gallonen, 2 Kannen pro Kiste, gefüllt und hat in England den Preis von 30 Cents pro Gallone. *(Oil, Paint and Drug Reporter. — (American Journal of Pharmacy. Vol. LV. 4. Ser. Vol. XIII. pag. 178.)* *R.*

Eine bittere Rinde von San Salvador, unbekannten Ursprungs, die fieberwidrige und tonische Eigenschaften besitzen soll, beschrieb Robert L. Ball. Es ist die Innenrinde und besteht aus gerollten oder gekrümmten Stücken, 8 bis 24 Centimeter lang, $1^1/_2$, 3 oder 6 Centimeter weit, 3 bis 6 Millimeter dick, auf der Innenseite etwas heller als aussen, mit kleinen anhängenden Stücken Aussenrinde. Ihr Geschmack ist süsslich, dann anhaltend bitter und adstringirend. Beim Kauen ist sie griesig und färbt den Speichel roth. Sie ist geruchlos, hat einen kurzfaserigen Bruch und zeigt auf dem harzigen Querschnitte zahlreiche Harzzellen und viele glänzende Punkte, welche Krystalle von oxalsaurem Kalk sind. Die chemische Untersuchung ergab 6 $^0/_0$ Harz, löslich in Alkohol, rothen Farbstoff und andere gewöhnliche Bestandtheile, jedoch kein Alkaloïd. Die Asche betrug 8 $^0/_0$. *(Proceedings California Coll. Phar. — American Journal of Pharmacy. Vol. LV. 4. Ser. Vol. XIII. pag. 195 seq.)* *R.*

Gaultheriaöl destillirt Underhill seit dem Jahre 1874 und giebt den Durchschnittsertrag zu 5 Kilog. von 1 Tonne Blätter an; die grösste Ausbeute war 7, die geringste $4^1/_2$ Kilog.; am besten ist sie in trockener Jahreszeit. Die in der Fabrik abgelieferten Blätter werden mit $1^1/_2$ Cents das halbe Kilog. bezahlt, doch kann man zu diesem Preise nur sehr schwer Material erhalten. Da aber etwa 100 Kilog. Blätter für $^1/_2$ Kilog. Oel erforderlich sind, so kosten diese allein schon 3 Dollars (12 Mark). Underhill bezweifelt, dass die grossen, dünnen Blätter von New Jersey mehr Oel geben sollen als die steifen, harten und spröden Blätter von New Hampshire. *(Proceedings of the New Hampshire Phar. Ass. — American Journal of Pharmacy. Vol. LV. 4. Ser. Vol. XIII. pag. 197.)* *R.*

Ein verfälschter Cremor tartari, aus einer feinen Firma herstammend, bestand nach Henry Trimble aus 60 $^0/_0$ Gyps,

10 % Weinsäure und 30 % Alaun. *(American Journal of Pharmacy. Vol. LV. 4. Ser. Vol. XIII. pag. 279.)* *R.*

Brasilianische Drogen, über welche Maisch Aufschlüsse giebt: Abutua, angebliches kräftiges Tonicum, augenscheinlich Wurzel und unteres Stammstück einer Menispermacee, nahe verwandt oder identisch mit Pareira brava. Guaranham, stark adstringirende Rinde, identisch mit Cortex Monesiae (Chrysophyllum glyciphloeum, Casaretti) des europäischen Handels. Pao pereira, sehr bittere und kräftig tonische Rinde, stammt von Geissospermum laeve, Baillon und enthält zwei Alkaloïde, deren eines giftige Eigenschaften besitzt. Herva Lanceta und Herva Capitad sollen Morphium enthalten. Ersteres stammt nach Angabe eines brasilianischen Buches von Solidago vulneraria; letzteres ist wahrscheinlich identisch mit dem in französischen Zeitschriften vor einiger Zeit erwähnten Herbe capitaine, von einer Hydrocotyle-Species stammend, und soll diuretische und aperirende Eigenschaften besitzen. *(American Journal of Pharmacy. Vol. LV. 4. Ser. Vol. XIII. pag. 278.)* *R.*

Die Producte der trockenen Destillation von Paraoxybenzoësäure studirte A. Klepl.

Die Paraoxybenzoësäure zerfällt bei der Destillation nur zur Hälfte in Phenol und Kohlensäure. Hauptsächlich entstehen unter Abspaltung von Wasser Paraoxybenzoyl-Paraoxybenzoësäuren, zuletzt Paraoxybenzid. In geringer Menge wird nebenbei stets auch Paraoxybenzoësäurephenyläther gebildet.

Paraoxybenzoësäure kann gleich der Oxybenzoësäure leicht mittelst englischer Schwefelsäure in Sulfonsäure und diese unmittelbar in sehr schwer lösliches, saures Kaliumsalz übergeführt und von der Schwefelsäure getrennt werden. *(Journ. prakt. Chem. 28, 193.)* *C. J.*

Pyridin im käuflichen Ammoniak ist nach H. Ost nicht selten, da ja das Gaswasser Pyridin enthält. Man entdeckt es in Ammoniak durch unvollständiges Neutralisiren desselben mit HCl. Pyridin verbindet sich ganz zuletzt mit der Säure und macht sich durch seinen intensiven Geruch leicht bemerklich.

Zum sichern Nachweise desselben destillirt man die nahezu mit HCl neutralisirte Ammoniakflüssigkeit, fängt das Destillat in HCl auf, verdampft zur Trockne, zieht mit absolutem Alkohol aus und fällt den alkoholischen Auszug nach dem Verjagen des Alkohols mit Platinchlorid. Nach Abscheidung des Platinsalmiaks krystallisirt aus den Mutterlaugen das Platindoppelsalz des Pyridins in orangerothen, glatten, verzweigten, wasserfreien Prismen. *(Journ. prakt. Chem. 28, 271.)* *C. J.*

Einen Apparat zum Nachweise der Fallgesetze construirte A. Stévart. Derselbe besteht im wesentlichen aus einem Schwungrade, das auf seiner Axe zwischen zwei Schienen abwärts rollt. Die Schienen sind so wenig gegen den Horizont geneigt, dass nur ein Rollen, kein Gleiten stattfinden kann, und endigen in zwei andere horizontal laufende Schienen. Zwei Zeiger, welche halbe Secunden markiren und durch Electromagnete in Bewegung gesetzt resp. aufgehalten werden, geben die Zeiten an, welche vom Anfang der Bewegung bis zum Auftreffen auf die Horizontale und von da an bis zu einem beliebig fixirten Punkt verstreichen. *(Beibl. Ann. Phys. Chem. 7, 643.)* C. J.

Die Bewegungen des Camphers auf der Oberfläche von Wasser und Quecksilber. — Die Ursache dieser Bewegungen ist nach N. Joly lediglich in der Verdampfung des Camphers zu suchen. Ein Theil dieser Campherdämpfe, ebenso wie ein Theil des Camphers selbst, löst sich in Wasser und bildet an der Oberfläche eine anfangs sehr dünne ölige Schicht, die mit der Zeit zunimmt und die Drehung der kleinen Campherstücke und auch deren Verdampfung in mechanischer Weise hindern kann. Doch kann auch wiederum diese dünne Schicht verdampfen, und nimmt dann der Campher seine Bewegungen wieder auf. Diese kleine Schicht kann man durch Einbringen von einigen Tropfen Aether, deren plötzliche Verdampfung die Schicht erstarren lässt, sichtbar machen. Quecksilber eignet sich noch besser wie Wasser zur Beobachtung des Phänomens. *(Beibl. Ann. Phys. Chem. 7, 686.)* C. J.

Uebertragung contagiöser Krankheiten durch rissige Fayencegefässe. — E. Peyrusson prüfte die Glasur von Gefässen aus Fayence auf ihren Bleigehalt, indem er Milch oder Fleischbrühe in ihnen gähren lies, und untersuchte, ob diese Flüssigkeiten hierbei aus der Glasur Blei aufgenommen hatten. Er beobachtete nun bei seinen Versuchen, dass in Gefässen, in denen er schon einmal Milch oder Fleischbrühe hatte gähren lassen, die Flüssigkeiten bei Wiederholung des Versuches viel rascher wieder in Gährung kamen und zwar auch dann, wenn die Gefässe aufs sorgfältigste vor der neuen Füllung gereinigt worden waren. Verf. dachte bei dieser Erscheinung sogleich an die Risse und Sprünge, die sich immer in der Glasur von Fayencegefässen finden, welche einige Zeit lang im Gebrauch waren; diese kleinen Ritze können leicht Keime zurückhalten, die dann die Gährung der Flüssigkeiten, die in diese Gefässe gefüllt wurden, hervorrufen. Die Fayencen, selbst die feinsten, bestehen im Inneren stets aus einer Thonmasse, die beim Brennen nicht bis zum Weichwerden erhitzt wurde, also sehr porös bleibt. Auf Grund der bekannten Analogie zwischen diesen Keimen und denen contagiöser Krankheiten, kann man wohl annehmen, dass solche Gefässe

in gleicher Weise die Keime dieser Krankheiten conserviren, wenn sie von an contagiösen Krankheiten Leidenden benutzt worden sind. So dürfte sich manche überraschende Erscheinung bei der Fortpflanzung ansteckender Krankheiten erklären; z. B. ein Fall, den Gueneau de Mussy in seinem Berichte über die Epidemien von 1880 erwähnt, nach welchem 23 Personen, die in das Hospital wegen verschiedener Leiden aufgenommen waren, dort sämmtlich am Typhus erkrankten.

Verf. warnt daher vor Verwendung von Fayencegefässen bei ansteckenden Krankheiten; aus Spitälern müsste man sie ganz verbannen und durch Gefässe aus Glas oder Porzellan ersetzen. *(L'Union pharmaceutique. Tome 24. No. 9. pag. 410. Comptes rendus.)* *C. Kr.*

C. Bücherschau.

Die wichtigsten Nahrungsmittel und Getränke, deren Verunreinigungen und Verfälschungen. Praktischer Wegweiser zu deren Erkennung von Oscar Dietzsch, Chemiker der Anglo-Swiss Condensed Milk Co. in Cham und Cantonschemiker von Zug. Vierte, gänzlich umgearbeitete und vermehrte Auflage, nebst einem Anhang: Untersuchungen hausräthlicher Gegenstände in Bezug auf gesundheitsschädliche Stoffe. Zürich, Orell Füssli & Co., 1883. Preis 6 Mark.

Die ersten drei Auflagen des vorliegenden Werkes erschienen schnell hintereinander in den Jahren 1877 und 1878; sie fanden damals um so mehr Anklang in allen der Nahrungsmittelchemie nahestehenden Kreisen, als Dietzsch der Erste war, der bei der „plötzlich in Manie ausgearteten Verfälschungsspürsucht“, wie ein bekannter pharmaceutischer Schriftsteller sagte, den Platz zeigte, welchen der denkende Chemiker den Verunreinigungen und Verfälschungen der Nahrungsmittel gegenüber einnehmen muss. Seitdem ist das Gebiet der Lebensmitteluntersuchungen der Gegenstand der ausgedehntesten Studien und Forschungen gewesen und hat eine überaus reichhaltige Literatur hervorgerufen.

Verf. hat in Folge dessen sein Werk gründlich umgearbeitet und alle neuen und schärferen Untersuchungsmethoden, sofern sie sich in der von ihm selbst wiederholt angestellten Prüfung bewährten, in dasselbe aufgenommen. Auch die erst kürzlich vom Verein analytischer Chemiker vereinbarten Wein-Untersuchungsmethoden haben in einer besonderen Beilage noch Platz gefunden.

Das Werk verdient die wärmste Empfehlung; der Verf. wird sich „in der Hoffnung, dass es sich so viele Freunde erwerben möge wie die früheren Auflagen“ gewiss nicht täuschen.

Dresden. *G. Hofmann.*

Die menschlichen Nahrungs- und Genussmittel, ihre Herstellung, Zusammensetzung und Beschaffenheit, ihre Verfälschungen und deren Nachweisung. Mit einer Einleitung über die Ernährungslehre. Von Prof. Dr. J. König, Vorsteher der agric.-chem. Versuchsstation Münster i. W. Zweite sehr vermehrte und verbesserte Auflage. Mit 171 in den Text gedruckten Holzschnitten. Berlin, Verlag von J. Springer 1883.

Das vorstehend genannte Werk ist bekanntlich der zweite Theil der „Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel“ desselben Verfassers. Es darf angenommen werden, dass sich das in der Literatur wohl einzig dastehende, ein ausserordentlich reiches Material, Tausende von mit grösster Umsicht und Sorgfalt geordnete Analysen enthaltende Werk in der Bibliothek eines jeden chemischen Laboratoriums befindet und besonders den Nahrungsmittel-Chemikern fast unentbehrlich geworden ist. Die zweite Auflage hat noch wesentliche Verbesserungen und Vermehrungen erfahren, auch ist die hohe Bedeutung, welche das Mikroskop für die Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel erlangt hat, dadurch zum Ausdruck gebracht, dass eine Reihe neuer mikroskopischer Abbildungen aufgenommen sind.

Die sehr schöne äusserliche Ausstattung des Buches macht dem Verleger alle Ehre.

Dresden. *G. Hofmann.*

Procentische Zusammensetzung und Nährgeldwerth der menschlichen Nahrungsmittel nebst Kostrationen und Verdaulichkeit einiger Nahrungsmittel. Graphisch dargestellt von Dr. J. König, Professor und Vorsteher der agricultur-chem. Versuchsstation Münster i. W. Dritte durchgesehene Auflage. Berlin, 1883, Verlag von J. Springer.

Auch diese Tafel ist, wie das vorstehend besprochene Werk, in den chemischen Laboratorien wohl bekannt; wer aber beides noch nicht besitzt, dem mag die Anschaffung der König'schen Werke bestens empfohlen sein. Die Tafel wird überdies das Interesse jedes gebildeten Laien erwecken; auf der sehr sauber ausgeführten und mit 7 verschiedenen Farben colorirten Tabelle findet er übersichtlich nebeneinander gestellt die Kostrationen für einen Tag, die procentische Zusammensetzung und den Nährgeldwerth der Nahrungsmittel.

An der Hand dieser Tabelle kann er den öconomischen Theil seines Haushaltes, wenn anders die Frau die Zustimmung dazu giebt, was freilich selten genug der Fall sein wird, ohne Mühe regeln.

Dresden. *G. Hofmann.*

Catalogue of the Massachusetts College of Pharmacy. 1883—4. Lecture Hall and Laboratory, **Old Franklin School** Building, 1151. Washington Street, Boston.

Beim Durchblättern dieser Jahreskursankündigung der pharmaceutischen Schule in Boston begegnen wir manchen bekannten Namen, theils Mitgliedern des Lehrkörpers, theils früheren Schülern der Anstalt angehörend, deren Arbeiten in diesen Blättern schon öfters zu Besprechung Veranlassung gegeben; ebenso ist es der sich unwillkürlich aufdringende Vergleich mit unsern

heimischen Studienverhältnissen, der die Lektüre des Prospektes zu einer anziehenden gestaltet.

Mit dem Lehrkörper der pharmaceutischen Fakultät beginnend, in welchem Prof. Markoe allgemeine und pharmaceutische Chemie, Bolles Materia medica und Botanik, Patch theoretische und praktische Pharmacie, und Davenport praktische und analytische Chemie vertritt, führt das Schriftchen weiter ein Verzeichniss der Studirenden des Jahrganges 1882—3 auf, in dem 73 Zöglinge dem jüngeren, 40 dem Kurs der Vorgeschrittenen angehörten. Aus wie kleinen Anfängen die Anstalt hervorgegangen und wie sie trotz mancher Schwierigkeiten gewachsen ist, darüber orientirt ein kurzer geschichtlicher Abriss, wonach die erste Apotheke in Boston 1634 gegründet wurde; im Jahre 1721 waren es deren 14 und 1823 traten die Bostoner Apotheker zu einem Verein zusammen, der 1852 mit einer Mitgliederzahl von 60 zeitgemäss reorganisirt wurde und 1867 unter Prof. Markoe's Leitung die pharmaceutische Schule gründete, nachdem bis dahin nur einzelne Vorlesungskurse gehalten worden waren. Nach öfterem Lokalwechsel und unterstützt durch theilweise recht ansehnliche Schenkungen an Geld und Sammlungsgegenständen hat der Verein heute ein eigenes Gebäude mit einem über 100 Zuhörer fassenden Hörsaal, gut ausgestatteten Laboratorium, Bibliothek und den sonstigen nöthigen Einrichtungen.

Was den Studiengang betrifft, so hat jeder Eintretende eine Aufnahmeprüfung zu bestehen, ebenso ist nach Ablauf des ersten Jahreskurses eine Prüfung abzulegen und zum Schluss des zweiten Jahres eine schriftliche Prüfung in den einzelnen Fächern und wenn der Candidat den Grad als Graduate in Pharmacy (Ph. G.) erlangen will, eine mündliche Schlussprüfung vor der Fakultät abzulegen, sowie eine schriftliche These aus irgend einem Gebiete der Pharmacie im Umfang von mindestens 15 Seiten des vorgeschriebenen Formates mit genauer Quellenangabe der angeführten Autoren und unter Beilage der Untersuchungsobjekte, wenn es sich um praktische Arbeiten handelt, einzureichen. Gerade in diesen Thesen, die wenn würdig befunden in einem Fachjournal veröffentlicht werden, ist schon manches Tüchtige in der pharmaceutischen Literatur geleistet worden. Vorbedingung zur Erlangung des Ph. G. ist, dass der Candidat 21 Jahre alt ist, von gutem moralischem Charakter, dass er mindestens 4 Jahre prakticirt und 2 Jahre, oder wenn er das erste Jahr an einer andern als gleichberechtigt anerkannten Fachschule absolvirt, ein Jahr und zwar das letzte an der Bostoner Anstalt gearbeitet hat. Ausser dieser höheren pharmaceutischen Würde giebt es noch ein Certificate of Proficiency, ein Examen für solche, die den gestellten Vorbildungsforderungen nicht genügt haben, bei denen die mündliche Prüfung und die These wegfällt; man ist dabei von der sehr richtigen Ueberzeugung ausgegangen, dass die Arzneibereitungs- und Dispensirkunst doch nur durch jahrelange praktische Erfahrung erlernt werden kann.

Die Kosten für die Immatrikulation betragen 4 Dollars, Graduation 10 Doll., jeder Kurs eines Lehrers 15 Doll.; ausserdem besteht ein besonderer Laboratoriumstarif für speciell in Chemie Arbeitende, die je nach der verfügbaren Zeit das Laboratorium auf 1 Monat für je 1 Tag in der Woche bis zu 6 Wochentagen für die Zeit bis zu 9 Monaten belegen können.

Unter den empfohlenen Fachwerken befinden sich viele deutschen Ursprungs, wie Fresenius, Classen, Schmidt, Schwanert, Husemann, Flückiger, Hager, Archiv der Pharmacie, Jahrbücher für die Fortschritte der Pharmakognosie. Deutsche Vorlesungen an Lavell's technologischem Institut werden den Studirenden besonders warm empfohlen, „weil die Kenntniss der deutschen Sprache für alle die, welche wissenschaftliche Apotheker werden wollen, von grosser Wichtigkeit ist, da gerade in dieser Sprache eine grosse Menge der wichtigsten pharmaceutischen Literatur veröffentlicht ist.“

Heidelberg. *K. Müller.*

First Annual Announcement of the Departement of Pharmacy of the University of Wisconsin. Session of 1883—84.

Bei der Besprechung dieser ersten Ankündigung der neu errichteten pharmaceutischen Abtheilung an der Universität in Madison, Wis., die zunächst für Angehörige des Staates Wisconsin bestimmt ist, denen sie durch Erlassung des Colleggeldes besondere Vortheile gewährt, während Angehörige anderer Staaten 25 Doll. für jeden Kurs zu bezahlen haben, können wir uns kurz fassen, da die Bestimmungen im Allgemeinen dieselben sind, wie bei der oben besprochenen pharmaceutischen Schule in Boston.

Unter den Professoren vertritt Power, der durch das in Gemeinschaft mit Hoffmann bereits in dritter Auflage herausgegebene Handbuch für chemische Analyse rühmlichst bekannt ist, Pharmacie und Materia medica, Daniells Chemie, Davies Physik, Vanhise analytische Chemie und Trelease Botanik. Dass die Fakultät den Schwerpunkt der pharmaceutischen Wissenschaft in der praktischen Chemie sucht, geht daraus hervor, dass die Studirenden des zweiten Kurses angehalten sind, täglich 4 Stunden den praktischen Arbeiten im Laboratorium zu widmen, die qualitative und quantitative, auch volumetrische Analyse, Harn- und toxikologische Untersuchungen in sich schliessen, sowie die Herstellung mindestens eines Präparates aus jeder in der United States Pharmacopoeia enthaltenen Klasse galenischer Präparate. Möge auch dieses Unternehmen blühen und gedeihen in seinem Bestreben, den pharmaceutischen Stand seines Landes zu heben.

Heidelberg. *K. Müller.*

Köhler's Medicinal-Pflanzen in naturgetreuen Abbildungen und mit erklärendem Text von S. Papst u. Dr. Fr. Elsner. II. Lief.

Diese zweite Lieferung rechtfertigt die Erwartungen, die bei Besprechung der ersten Lieferung laut wurden. Sie bringt auf den vier Tafeln zwei Compositen; Taraxacum officinale Web. und Tussilago farfara L. und zwei Coniferen: Picea excelsa Lk. und Pinus silvestris L. Die Zeichnungen sind nicht nur im Colorit vortrefflich gelungen, sondern auch so getreu wiedergegeben, dass man auf den ersten Blick die Pflanzen erkennt. Die beigefügten zahlreichen Analysen sind correct und erleichtern das Studium wesentlich. Der begleitende Text bringt auch eine Charakteristik der bekannten Varietäten, bespricht die anatomischen Verhältnisse, ihr Vorkommen, ihre Verbreitung, die officinellen Droguen und Präparate u. s. w. Wenn die Herren Verfasser und Verleger, wie zu erwarten, auf die folgenden Lieferungen gleiche Sorgfalt verwenden, so gereicht das Werk jeder Bibliothek zur Zierde und dem Pflanzenfreunde zur Aufmunterung und Belehrung.

Jena. Dr. *Bertram.*

Pharmaceutischer Kalender 1884; von Dr. E. Geissler, Berlin, Julius Springer.

Der eben erschienene Kalender für 1884 nebst 2. Theil „Pharmaceutisches Jahrbuch" zeigen beide wieder den grossen Fleiss des Verfassers. Zu den frühern zahlreichen Tabellen sind hinzugekommen: Auf den Recepten vorkommende Abkürzungen, officielle Abkürzungen der Gewichte, Hohl- und Flächenmaasse, Alkoholtabelle nach Hehner u. s. w. Das pharmaceutische Jahrbuch, in ganz gleichem Formate des Kalenders, enthält: Anleitung zur Annahme und Ausführung der in Apotheken häufiger vorkommenden chemischen und hygienischen Untersuchungen, amtliche Verordnungen, Prüfungscommissionen, Garnison-Lazarethe für 1jährig freiwillige Pharmaceuten, Verzeichniss

der Apotheker des deutschen Reiches, Mitglieder und Vorstände des deutschen Apothekervereins, Namen- und Ortsregister der Apotheker, pharmaceutische Litteratur, Firmen für pharmaceutischen Bedarf. Die Durchsicht erweist überall die grosse Aufmerksamkeit, welche den einzelnen Uebersichten gewidmet wurde.

Einer besonderen Empfehlung bedarf der allgemein freundlich aufgenommene Kalender nicht mehr.

Jena. *E. Reichardt.*

Apothekerkalender für das deutsche Reich 1884, von O. Schlickum, Leipzig, Ernst Günther.

In etwas kleinerem Formate und einem Bande liegt gleichfalls Schlickum's Kalender für 1884 vor. Der bekannte Verfasser bietet, wie im vorigen Jahre, den Apothekern den reichlich mit practischen Tabellen versehenen Kalender. Ueber Maass und Gewicht, Prüfung der Präparate, Löslichkeit, Gehalt und Verdünnung, Atomgewicht und Formeln pharmaceutischer Präparate, Gift und Gegengift, Sammeln und Arbeiten durch Apotheker wird in gedrängter Weise Aufschluss gegeben und schliesslich auch ein Namens-Verzeichniss der Apotheker des deutschen Reiches.

Die warme Empfehlung des vorigen Jahrgangs ist auch diesmal auszusprechen.

Jena. Dr. *E. Reichardt.*

Die Heliochromie. Das Problem des Photographirens in natürlichen Farben. Eine Zusammenstellung der hierauf bezüglichen Arbeiten von Becquerel, Niépce und Poitevin. Düsseldorf, Ed. Liesegang's Verlag. 1884.

Bekanntlich ist die Aufnahme photographischer Bilder in den Farben, die uns das Camerabild zeigt, leider immer noch ein Problem, da es bis jetzt nicht gelungen ist, die erzielten Farbenbilder gegen die Einwirkung des weissen Lichtes zu fixiren. Dagegen ist durch die Arbeiten von Becquerel, Niépce de Saint Victor und von anderen Fachmännern die Möglichkeit der Farbenwiedergabe nachgewiesen.

Eine Sammlung der entsprechenden Arbeiten wird hier von dem in photographischen Kreisen sehr bekannten Verlage von Ed. Liesegang geboten.

Nach einigen Bemerkungen über die Helio-Chromie, kurzen geschichtlichen Reminiscenzen u. s. w. werden die Arbeiten der 3 in der Titelangabe genannten Forscher im wesentlichen wiedergegeben, desgleichen entsprechende Arbeiten von Simpson und Saint Florent.

Das Werkchen wird in den Fachkreisen jedenfalls als willkommene Gabe betrachtet werden; möge es mit beitragen zum Siege der Heliochromie über die ihr zur Zeit noch entgegenstehenden Schwierigkeiten.

Geseke. Dr. *Carl Jehn.*

Halle a. S., Buchdruckerei des Waisenhauses.

C. Bücherschau.

Von dieser Zeitschrift erscheint monatlich ein Heft von 5 Bogen. Zwölf Hefte bilden einen Band. Ladenpreis für den Jahrgang 18 Reichsmark.

Empfangsanzeige.

Annal. der Chemie u. Physik 220, 3. 221, 1. 2.
Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft 14.
Repertor. für analytische Chemie 19—21.
Chemikerzeitung 81—87.
Pharmaceut. Centralanzeiger 40—43.
- Centralhalle 40—43.
Industrieblätter von Jacobsen 41—44.
Deutsche Apothekerzeitung 40—43.
Centralblatt f. Agriculturchemie 10.
Pharmaceut. Zeitschrift für Russland 38—42.
Zeitschrift des Allg. Oestr. Apothekerver. 28, 30, 31.
Annal. de Chimie et Physic 9.
Journal de Pharmacie et de Chimie 11.
Repert. de Pharmacie par Lebaigue 10.
L'Union pharmaceutique 10.
Nieuw Tijdschrift voor de Pharmacie 11.
The pharmaceut. Journ. and Transact. 693—97.
The Chimist and Druggist 10.
American Journal of Pharmacie 10.
New Remedies of Materia medica 10.
Deutsch-amerikan. Zeitung 14, 15.
Pharmaceut. Rundschau v. Hofmann 10.
L'Orosi 10.
Annali di Chimica applicata 3.
Druggist Circular 10.
Therapeutic. Gazette 16.
Kohler's Medicinalpflanzen 2.
Czasopismo 19, 20.
Jacobsen, technisches Repertor. 1882, 2.
Wasowicz, D. Pharmacognosia 2.
Vomacka, A., Handverkaufsartikel.
Karsten, H., deutsche Flora 13.
Raspe, Fr., Heilquellenanalyse 15, 16.
Zeitschr. des landw. Ver. d. Prov. Sachsen 7.
Husemann, Th., Pflanzenstoffe II. 3.
Boeckmann, Th., Untersuchungsmethode.
Elsner, F., technisch-chemische Mittheilungen 1882. 83.
Dymok, W., Materia medica.
Loebisch, F., Arzneimittellehre II.
Ambühl, G., Lebensmittelpflege.
Hager, H., Commentar der Pharmacop. Germ. 5.

Jena, den 20. November 1883. *E. R.*

Halle a. S., Buchdruckerei des Waisenhauses.

ARCHIV
DER
PHARMACIE.

Zeitschrift
des
Deutschen Apotheker-Vereins.

10. Jahrgang.

Bd 221, Hft. 12.
(Dritte Reihe. Bd. 21. Hft. 12.)

Herausgegeben vom Vereins-Vorstande unter Redaction

von

E. Reichardt.

December.

Mit Beiblatt No. 10 u. 12,
enthaltend die Bekanntmachungen des Vorstandes und amtliche Verordnungen.

Im Selbstverlage des Vereins.

In Commission der Buchhandlung des Waisenhauses in Halle a/S.

1883.

Nachricht.

Es wird gebeten, alle Beiträge für das Archiv an den Redacteur desselben, Hrn. Professor Dr. E. Reichardt in Jena, alle die Verwaltung des Archivs und die Mitgliederliste betreffenden Nachrichten an die „Archiv-Verwaltung" z. Z. Hrn. Med. Ass. Pusch in Dessau einzusenden.

Inhalt.

A. Originalmittheilungen.

B. Monatsbericht.

ARCHIV DER PHARMACIE.

21. Band, 12. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Uebersicht der technisch und pharmaceutisch verwendeten Gallen.

C. Hartwich in Tangermünde.

(Fortsetzung und Schluss.)

C. Amerikanische Eichengallen.

Die folgenden Eichengallen erhielt ich durch Vermittlung meines Freundes Janzen in Pr. Eylau von Herrn Professor Power aus Amerika; leider stand mir hierüber Literatur nur in wenig ausreichender Weise zur Verfügung: die Arbeiten von Bassett sind mir ganz unbekannt geblieben, von den Arbeiten von v. Osten-Sacken habe ich nur den Auszug benutzen können, den Frank in seinem „Handbuch der Pflanzenkrankheiten" giebt; von den dort aufgeführten Gallen ist vielleicht keine mit einer der folgenden identisch (doch vergl. die Gallen v. Qu. lobata und Qu. alba), ebenso behandelt Dr. F. Karsch in „Neue Zoocecidien und Cecidozoën" lauter abweichende Species.

1) Gallen v. Quercus lobata Nee aus Californien. Nach Czech (Frank, Handbuch pag. 776) kommt an einer californischen Eiche eine an Stelle der Knospe stehende, gestielte runde, bis 6 Ctm. im Durchmesser haltende, glatte Galle mit mehreren Larvenkammern vor; vielleicht identisch mit der hier zu besprechenden.

Die einzige mir vorliegende unverletzte Galle (Fig. 26) hat $3^1/_2$ Ctm. Durchmesser, doch lässt sich aus Bruchstücken, die sich unter meinem Muster finden, schliessen, dass auch weit grössere vorkommen; sie ist fast kuglig, glatt, hellgelb, nach unten zum Nabel zusammengezogen, auf dem Querschnitt bräunlich bis weisslich, sehr locker und leicht zerreiblich. In der oberen Hälfte liegen eine

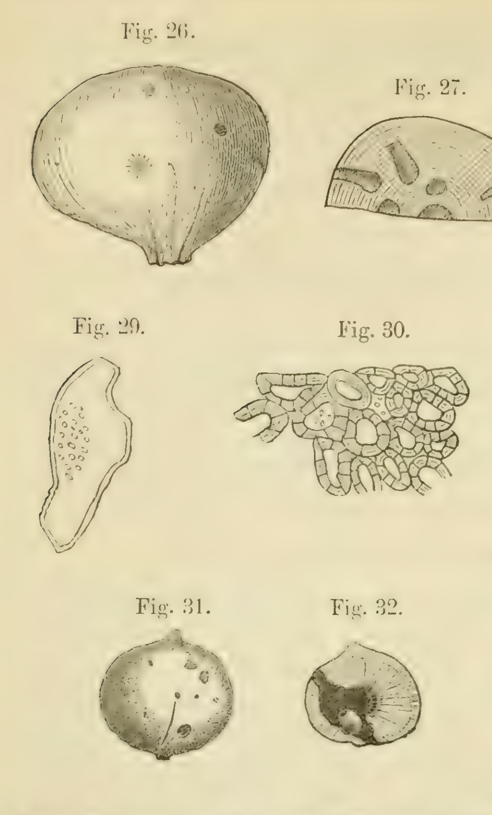
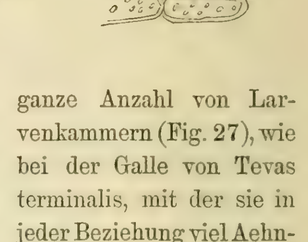
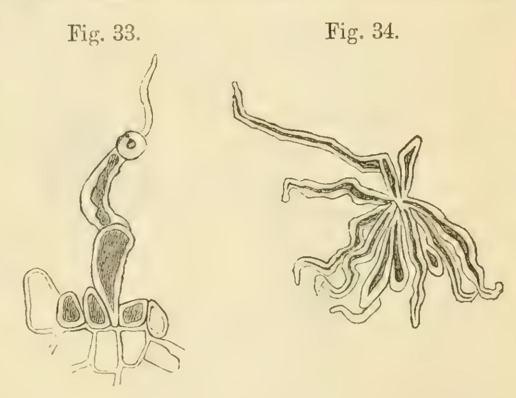



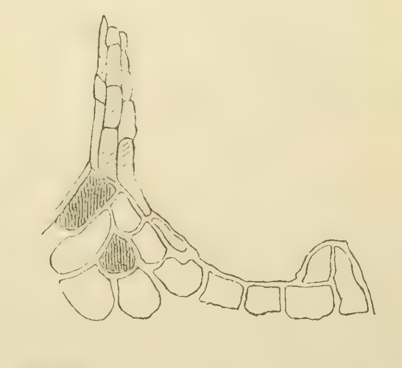
Fig. 26. Fig. 27. Fig. 28. Fig. 29. Fig. 30. Fig. 31. Fig. 32.

ganze Anzahl von Larvenkammern (Fig. 27), wie bei der Galle von Tevas terminalis, mit der sie in jeder Beziehung viel Aehnlichkeit hat.

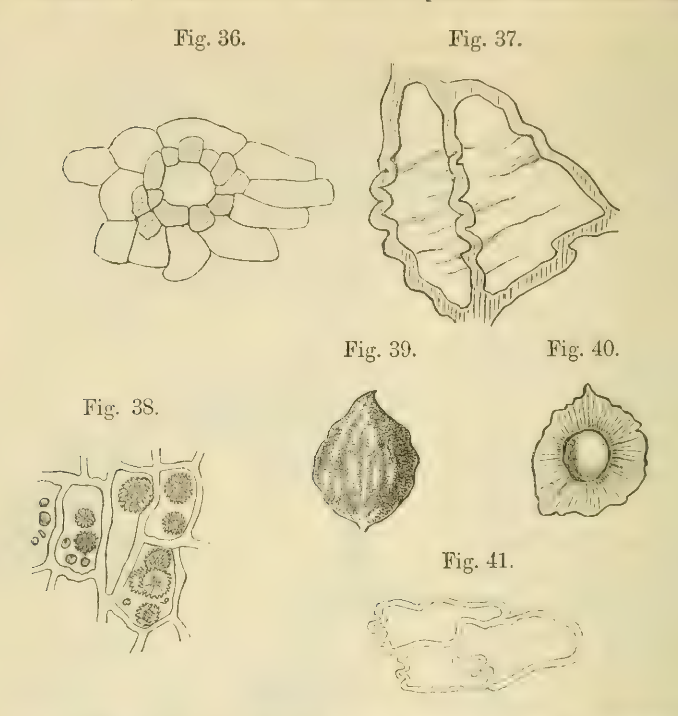
Mikroskopische Untersuchung: Auf dünnen Schnitten erkennt man, dass eine eigentliche Hauptschicht fehlt, die Zellen des Parenchyms werden nach aussen kleiner, strecken sich tangential und bilden auf diese Weise die widerstandsfähige Rinde (Fig. 28). Weiter nach innen besteht das Parenchym aus unregelmässig gestalteten, locker verbundenen Zellen, die an den Berührungsstellen porös sind (Fig. 29) (die Zellen der äusseren Schicht schliessen luckenlos an einander und sind auf der ganzen Fläche getüpfelt). Um die Larvenkammern werden die Zellen sehr dickwandig, kleiner und deutlich getüpfelt (Fig. 30). Von unten treten in die Galle schwache Gefässbündel, deren Elemente ringförmig verdickt sind; hier sind die Zellen des Parenchyms stark in die Länge gestreckt und oft von sehr engem Lumen. Als Inhaltsstoff findet sich im Parenchym eisenbläuende Gerbsäure, selten in ganzen Stücken, meist findet sich der beim Verdunsten des Wassers eingetrocknete Zellinhalt durchsichtig in eine Ecke der Zelle zurückgezogen und giebt dann die Gerbstoffreaction in sehr energischer Weise. Ausserdem finden sich, aber nicht häufig, die öfter erwähnten Sphaerokrystalle.

2) Gallen von Quercus virens Aiton aus Texas. Durchmesser der Galle bis 2 Ctm., etwas glatt gedrückt, oben mit einer Spitze, unten mit Rudimenten des Zweiges, dem die Galle aufgesessen hat; aussen mit einem grauen Haarfilz bedeckt, wo derselbe abgerieben, kommt die braune Grundfarbe zu Tage (Fig. 31). Auf dem Querschnitt braun, etwas strahlig, mit grosser unregelmässiger Höhlung, in der die gelbe Innengalle frei liegt; (Fig. 32) Flugloch fast immer in der untern der Hälfte der Galle. Mikroskopische Untersuchung: Epidermis vorhanden mit ein- bis mehrzelligen Haaren, die oft eigenthümlich verschlungen sind, Büschelhaaren und Zotten (Fig. 33—35), die die grösseren Trichomgebilde umgebenden Zellen der Epidermis sind bedeutend hervorgewölbt (Fig. 36), die Haare haben braunen Inhalt.


Fig. 33. Fig. 34.


Fig. 35.

Das getüpfelte, mit Intercellularräumen versehene Parenchym, in dem die dünnen Gefässbündel verlaufen, ist zuerst tangential gestreckt, wird dann isodiametrisch, endlich radial; die Zellen dieser letzteren Zone sind ebenfalls, wie bei den Karmoringallen zusammengeknittert (Fig. 37), doch nicht so stark, so dass sie in dieser Beziehung einen schönen Uebergang bilden von den obengenannten zu den aleppischen, wo diese Knitterung nur als feine Strichelung sichtbar wird. Die letzten Schichten des Parenchyms enthalten sehr viel Oxalat in Drusen (Fig. 38). Die isolirte Innengalle besteht aus kleinen Sklerenchymzellen und Resten



der Nahrungsschicht mit wenig Amylum und braunen zusammengeballten Inhaltsklumpen, die den bei der nächsten Sorte zu besprechenden analog sein dürften, sich aber durch das Zusammenballen der Klumpen unterscheiden.

3) Galle von Quercus obtusiloba Michaux. aus West-Virginien. Durchmesser der Galle circa 1,8 Ctm., Länge 2,0 Ctm., nach oben zugespitzt, sehr runzlig, Farbe rothbraun. Auf dem Durchschnitt ziemlich derb, lebhaft braun, die innere Höhlung 7 Mm. weit, fast weiss, von dem übrigen Gewebe durch eine scharf markirte braune Linie getrennt. (Die weisse Färbung der die Wände auskleidenden Gewebeschicht rührt daher, dass in ihr die gerbsäurehaltigen braunen Klumpen (siehe unten) fehlen). (Fig. 39. 40.)

Mikroskopische Untersuchung: Die äussere Parthie ohne Epidermis besteht aus grossen zusammengepressten Zellen, die nach innen zu isodiametrisch werden; eine aus Steinzellen bestehende Innengalle fehlt, anstatt dessen sind die an das Nahrungsgewebe grenzenden Zellen so stark zusammengepresst, dass erst unter dem Einfluss energischer Quellungsmittel diese Verhältnisse klar werden (Fig. 41).

Das ganze Parenchym besonders aber diese innersten Schichten sind mit einem glänzend rothbraunen Farbstoffe erfüllt, (Eichenroth?) ausserdem enthalten sie Sphaerokrystalle. Das Nahrungsgewebe enthält Amylum, in sehr geringer Menge Proteïnstoffe (mit Millons Reagens nachgewiesen) und glänzend rothbraune, kuglige Körper von 30 — 40 mm. Durchmesser. Diese Körper finden sich im Nahrungsgewebe vieler Eichengallen: Flückiger (Pharmacognosie) hält sie für Harz, Lacaze Duthiers (l. c. pag. 311) bespricht sie bei der Galle von Aphilotrix globuli als corps rouge analogue à un nucléus, que l'iode ne colorait et que l'alcool ne dissolvait pas. Beyerink sah sie bei der Galle von Cynips Kollari. Aus Harz bestehen sie nicht, sie sind unlöslich in Aether-Alkohol und färben sich mit Alkannatinctur nicht. Beyerink untersuchte ihr eigenthümliches Verhalten gegen Alkalien: Sie lassen, damit längere Zeit behandelt, erkennen, dass sie eine dichtere Schaale, als es das Innere ist, besitzen, zuletzt platzt unter dem Einfluss des Reagens diese Schaale auf und lässt das heller gefärbte Innere hervortreten; ich habe diese Reaction öfter genau so wiederholt. „Bei ihrer ersten Entstehung sieht man schwach braun gefärbte Stellen, ohne scharfe Begrenzung, im körnigen Zellinhalt zwischen den Stärkekörnern; später individualisiren diese Stellen sich deutlicher und nehmen dabei eine intensivere Farbe an (Beyerink).“ Da sie nur in Zellen entstehen, in denen das Amylum schon in Zersetzung begriffen ist, nimmt Beyerink an, dass sie aus diesem entstehen.

Ich habe sie häufig in Zellen gefunden, in denen die Stärke noch ganz unverletzt war, und die verhältnissmässig weit von dem Umbildungsheerd das Amylum ablegen.

Sie färben sich mit Eisenchlorid langsam aber intensiv dunkel. Ich möchte sie den von Sachs (Lehrbuch der Botanik. IV. Aufl. pag. 65) erwähnten Gerbstoffkugeln vergleichen, denen Sachs eine Niederschlagsmembran zuschreibt, das Vorhandensein der Membran wird durch den Verlauf der Reaction gegen Alkalien deutlich und dass diese Membran nicht aus Cellulose besteht, erkennt man aus dem Verhalten gegen Jod: es tritt weder mit Chlorzinkjod noch mit Jod nach Behandlung mit Schwefelsäure eine Bläuung ein. Beyerink hat in ganz jungen Zellen selbst das Auftreten grosser Gerbstofftropfen nachgewiesen (Fig. 42).

4) Gallen von Quercus alba. L. aus New-Jersey. Nach Frank (Handbuch der Pflanzenkrankheiten pag. 776) erwähnt v. Osten-



Fig. 42.

Fig. 43. Fig. 45. Fig. 47.

Fig. 46.

Fig. 44.

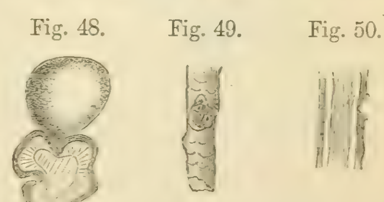
Sacken auf dieser Eichenspecies eine kugelrunde, korkige, einkammerige Galle, die von Cynips quercus globulus Fitsch erzeugt wird; diese freilich unvollkommene Beschreibung lässt es nicht unwahrscheinlich erscheinen, dass sie mit meiner hier zu beschreibenden Galle identisch ist. — Durchmesser der Galle 1—1,2 Ctm., kuglig, glatt, braun, kleinen Exemplaren von der Kollarigalle sehr ähnelnd. Sie sind dem Aste sehr dicht aufgewachsen, ja umschliessen ihn theilweise (Fig. 43); an Stellen der Aeste, von denen die Gallen abgefallen sind, erkennt man tiefe Narben (Fig. 45), auf dem Querschnitt sieht man, dass die Galle nicht oberflächlich aus der Rinde entsteht, sondern ihren Ursprung tief im Holz nimmt (Fig. 46), sie ähnelt darin sehr der Galle von Cynips cerricola.

Auf dem Querschnitt (Fig. 46. 47) sehen die Gallen, die ich besitze, verschieden aus: die Substanz der Aussengalle ist bei allen braun und sehr locker, bei einigen ist diese Schicht 2—3 Mm. dick und die helle Innengalle liegt locker in dieser Höhlung, bei andern ist die Innengalle allseitig vom Parenchym umschlossen, bei einer zerbrochenen Galle war die Innengalle am Grunde der Höhlung festgewachsen.

Alle Gallen waren von den Wespen verlassen, doch liess sich das Flugloch nicht mehr erkennen, da hier grosse Stellen des Parenchyms ausgefressen waren, vielleicht von Vögeln, die den Thieren, die die verlassenen Gallen als Wohnung benutzen, nachstellen; dass der Angriff nicht den Verfertigern der Gallen selbst galt, liess sich daraus erkennen, dass die Innengallen nicht zertrümmert, sondern in gewöhnlicher Weise durchbohrt waren. Mikroskopische Untersuchung: Epidermiszellen sehr flach gedrückt, Parenchym durch die ganze Masse tangential gestreckt, mit Intercellularräumen und Tüpfeln, die Zellen der innersten Parthie sind sehr zusammengedrückt; es finden sich schön ausgebildete Würfel von Calciumoxalat und Sphaerokrystalle. Die in der 2. Hälfte des Parenchyms verlaufenden Gefässbündel sind ziemlich dick. Die Innengalle besteht aus wenigen Reihen getüpfelter Sklerenchymzellen.

Anmerkung: An einem der unter meiner Probe befindlichen Aeste fand sich noch eine kleine Galle (Fig. 43a), etwa 3—4 Mm. gross mit kleinem Flugloch, der Galle von Andricus inflator ähnlich. Auf dem Querschnitt zeigte sich äussere grössere Höhlung und darunter die kleine Innengalle, die früher jedenfalls vorhanden gewesene Scheidewand zwischen beiden Höhlungen war von dem auskriechenden Insekt durchbohrt (Fig. 44).

5) Gallen von Quercus bicolor Westwood aus New-Jersey. Kleine, kuglige, bis zu 0,8 Ctm. grosse Gallen von rosenrother Farbe, die aus der Rinde junger Zweige hervorbrechen (Fig. 49. 50). Auf dem Querschnitt sieht man, dass sie ebenso wie die vorige, ihren Ursprung aus dem Holz des Astes nehmen (Fig. 48).


Fig. 48. Fig. 49. Fig. 50.

Von einer verhältnissmässig dünnen Rinde aus ziehen sich Fäden nach dem Anheftungspunkte der Galle, die das Innere locker erfüllen. Aehnliches findet sich, ebenfalls von amerikanischen Eichengallen, beschrieben bei Karsch (Neue Zoocecidien und Zecidozoën) pag. 293 bei einer Galle von Dipolepis quercus rubrae aus Texas und pag. 303 bei 2 verschiedenen Gallen von Quercus Benthami Dec. aus Mexico; doch ist unsere Galle, abgesehen von der Verschiedenheit der sie erzeugenden Eiche und der Grösse, dadurch verschieden, dass die Innengalle nicht im Centrum der Galle von den

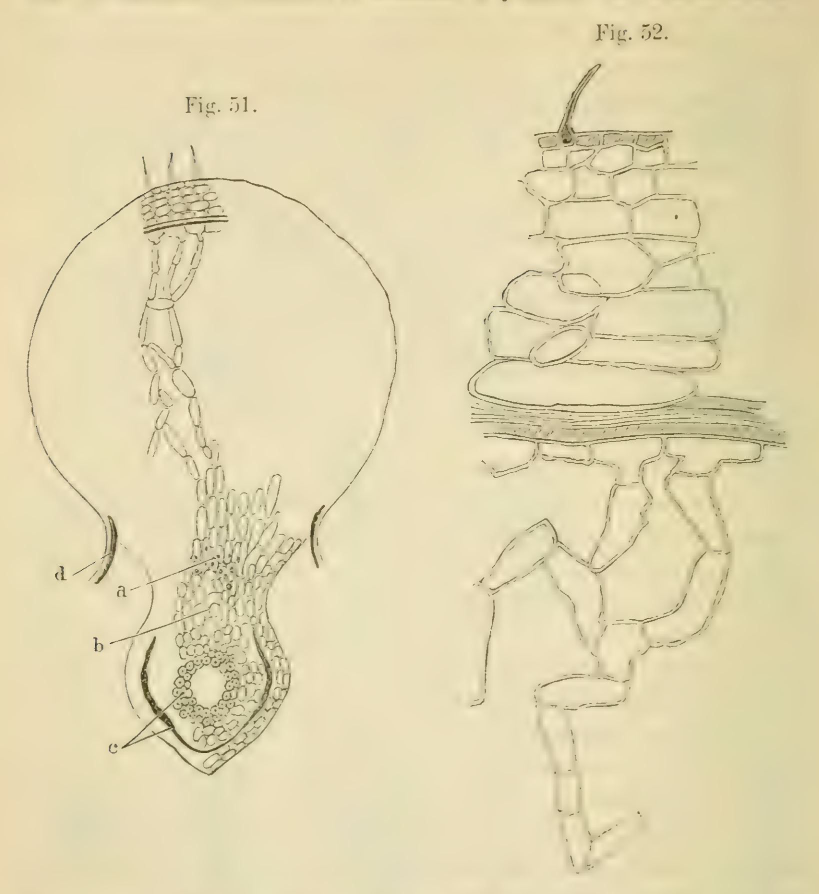


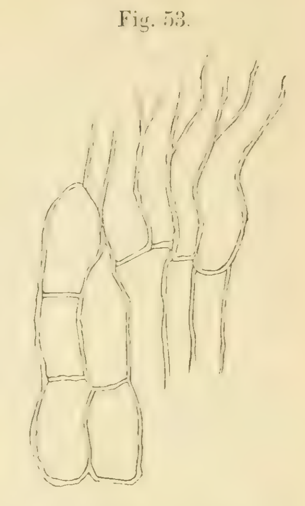
Fig. 51. Fig. 52.

besprochenen Fäden erhalten wird, wie bei Karschs Arten, sondern dass sie in einem Fortsatz in der Höhlung des Zweiges steckt, nach welchem Punkt die Faden convergiren (Fig. 51).

Mikroskopische Untersuchung: Auf dem Querschnitt des ausserhalb des Astes liegenden Gallenkörpers erkennt man eine aus flachen polyedrischen, mit rothem Inhalt versehenen Zellen bestehende Epidermis, einige der Zellen stülpen sich zu einzelligen Haaren aus (Fig. 52). Das darauf folgende Parenchym besteht aus durchschnittlich 7 Reihen tangential gestreckter, sich rasch vergrössernder Zellen, an der Innenseite dieser Schicht verlaufen schwache Gefässbündel. Die nächst folgende Schicht sendet kurze Fortsätze in das Innere der Galle, an welche sich langgestreckte schlauchförmige Zellen ansetzen, die oben erwähnten Fäden, die das Innere der Galle erfüllen; ihr

Zusammenhang ist ein so lockerer, dass von einem Zellgewebe gar nicht mehr die Rede sein kann (Fig. 52). Am untern sich verengenden Theil der Galle schliessen diese Zellen allmählich wieder dichter zusammen und bilden ein Gewebe (Fig. 53), dessen radial gestreckte Zellen allmählich kleiner werden und viel Drusen von Calciumoxalat enthalten Fig. 51a. In dieser Schicht liegt eine Parthie, die aus sehr grossen dünnwandigen Zellen besteht und die wohl den Zweck hat, dem Insekt das Auskriechen zu erleichtern, also eine Art Leitungsgewebe (Fig. 51b.) Darunter liegt die sehr kleine Larvenkammer, deren Wandung aus wenigen Reihen stark verdickter Sklerenchymzellen besteht, die von dünnwandigen Parenchymzellen umgeben werden, deren mittlere Zone lebhaft braun gefärbt ist (Fig. 51c.) Die Gefässbündel treten oberhalb der Larvenkammer aus dem Zweige in die Aussenwand der Galle (Fig. 51d). Interessant bei diesen Gallen ist die sehr excentrische Lage der Larvenkammer, doch findet sich in unserm Kreise bei der Galle von Cynips lignicola Aehnliches und die ausserordentliche Auflockerung des Parenchyms; einen Uebergang zum normalen Gallengewebe können wir vielleicht in der türkischen Galle No. 8 finden.

Fig. 53.



Populus.

Nach Dragendorff (z. Volksmedicin Turkestans, Buchner's Repertorium der Pharmacie 1873 pag. 215) benutzt man in Turkestan die Gallen einer Pappel medicinisch, „die aber, wie die an den Weiden vorkommenden Auswüchse, sehr arm an Gerbsäure sind.“ Der Name war nicht zu ermitteln.

Tamarix.

Die Tamarixgallen waren schon den Alten bekannt, Plinius XIII, 37 und XXIV, 42 beschreibt im Anschluss an Myrica und Tamarix ein Gewächs Brya, dessen Früchte er mit Galläpfeln vergleicht und deren herben Geschmack er hervorhebt; es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass man diese Pflanze richtiger ebenfalls auf Tamarix

deutet, wie bereits Clusius in Rariorum plantarum historia 1601 pag. 41, als auf Bryonia, wie Wittstein in seiner Uebersetzung des Plinius (Leipzig 1881) an der zweiten der oben genannten Stellen geneigt ist zu thun; an der ersten Stelle hat Wittstein keine Deutung gegeben.

Literatur: Georg Frauenfeld, über exotische Pflanzenauswüchse erzeugt von Insekten, 1859 mit Abbildung. Vogl, über Tamarisken-Gallen in Lotos, September 1875. Wiesner in Fachmännische Berichte über die österreichisch-ungarische Expedition nach Siam, China und Japan von Dr. Karl von Scherzer. Stuttgart 1872. p. 311. Auszug daraus in Wiesner: Rohstoffe des Pflanzenreichs.

Sie scheinen in sehr auffallender Menge vorzukommen, da die Reisenden aus jenen Gegenden sie häufig erwähnen: Bellonius in seinen Observationes Lib. II. cap. 25 und 28 erzählt, er habe sie in solcher Anzahl gefunden, dass die Zweige fast unter ihnen gebrochen seien. Ferner werden sie bereits erwähnt von Prosper Alpinus, de plantis Aegypti 1735. C. IX.

Man sammelt sie von mehreren Species: in Marocco und Algier unter den Namen Takout und Téggaout von Tamarix articulata Vahl (T. orientalis Forsk) und Tamarix africana, in Tripolis unter dem Namen Amteric, in Aegypten als Tarfeh und Atlé. Bellonius nennt sie Chermasel. In Arabien und Indien kommen sie von Tamarix indica als Sakun. Sumrut-ul-toorfa, arabisch Guz, persisch (siehe auch weiter unten) Thaoo und Lurreemue, hindostanisch Pakke, telugin. von Tamarix furas. Asul arabisch und hindostanisch Sumrut-ul-asul arabisch, Chotee-mue hindostanisch, als Padwus in den Bazaren von Bombay; in diesen Gegenden liefert auch Tamarix divica Gallen.[1]

In Persien liefert Tamarix gallica v. mannifera Ehrbg. unter dem Namen Gezmazedsch Gallen. Vogl leitet auch die von Palm (Pharmaceut. Zeitschrift f. Russland 1870. Bd. XX. pag. 355), dann von Dragendorff (Buchner's Neues Repertorium f. Pharmacie. Bd. 22) unter dem Namen Busgunsch beschriebenen Gallen von Tamarix ab, doch unterliegt es nach den ausdrücklichen Bemerkungen Dragendorffs, sowie nach den Abbildungen, die Palm seiner späteren Abhandlung (Archiv d. Pharmacie 1872. p. 233) beifügt (es sind

1) Der grösste Theil der arabischen und indischen Namen nach Etiquettes im landwirthschaftlichen Museum zu Berlin.

nämlich hier eine Anzahl Gallen mit den Blättern, an denen sie sitzen, abgebildet), keinem Zweifel, dass wir es mit einer Pistaziengalle zu thun haben. —

Eingehende Untersuchungen von Tamarixgallen sind von Wiesner und Vogl (siehe oben) angestellt worden; ersterer untersuchte indische Gallen von Tamarix furas, letzterer marokkanische von Tamarix articulata; ich hatte Gelegenheit, drei Sorten Tamarixgallen, die ich durch die Güte des Herrn Professor Wittmack aus dem Berliner landwirthschaftlichen Museum erhielt, zu untersuchen; sie stimmten im Bau mit Wiesners Galle überein und mögen daher mit dieser hier zusammen besprochen werden.

Die beiden ersten der Berliner Sorten werden von Cevidomysa Tamaricis Amb. auf Tamarix asticulata Vahl erzeugt, für die 3., indische, Sorte war kein Insekt angegeben, ebenso thut das Wiesner nicht. Die Gallen sind erbsen- bis haselnussgross, von unregelmässig knollenförmiger Gestalt und erdigem Aussehen, oft auf einer Seite röthlich, mit vielen kleinen Fluglöchern. Auf dem Querschnitt sind die Gallen schwammig und zeigen im Innern unregelmässige Höhlungen; die 2. der Berliner Sorten, aus Aegypten stammend, war im Innern sehr derb und glänzend braun, es war offenbar die gerbstoffreichste; einige waren im Innern schwarz, die Färbung rührte von Unmassen von Pilzsporen her.

Die Epidermis besteht aus flachen Zellen von unregelmässiger Form, ohne Stomatien, das folgende Parenchym ist zuerst tangential gestreckt und wird dann isodiametrisch, es enthält eisenbläuende Gerbsäure und oft Calciumoxalat in schönen Würfeln; die die von den Insekten bewohnten Höhlungen auskleidenden Zellen sind oft papillös gewölbt. Die Gefässbündel sind schwach und verlaufen sehr unregelmässig.

Von diesen Gallen nicht unwesentlich verschieden sind die von Vogl beschriebenen, ich will nur die unterscheidenden Punkte kurz hervorheben: sie haben nur ein plattrandiges, kreisrundes Flugloch; Epidermis mit Stomatien; die Gefässbündel sind von sklerotischen Zellen begleitet; sonst scheint der Bau und das äussere Ansehen den vorigen sehr ähnlich zu sein. Möglicherweise ist diese Galle mit der von Frauenfeld auf der sinaitischen Halbinsel in grosser Menge gefundenen identisch, die von der Raupe einer Grapholitha erzeugt wird.

Rhus.

Literatur: Flückiger, Pharmacognosie. — Schlechtendahl, Botanische Zeitung 1850. pag. 7. Flückiger and Hanbury, Pharmacographia. — Schenk, Buchners Repertorium d. Pharmacie. z. Bd. V. pag. 28. Wiesner, Rohstoffe des Pflanzenreichs. Guibourt, histoire des drogues III. pag. 502 auch mit Abbildungen. Weitere Literatur findet sich im Texte angegeben.

Hierher gehören zunächst die chinesischen, japanischen und die Birngallen, die eine zusammenfassende Betrachtung verlangen, da die meisten älteren Beschreibungen diese 3 Sorten nicht trennen. Die Gallen von Rhus Kakrasinghee und von Rhus glabra würden dann zuletzt mit einigen Worten zu besprechen sein.

In der chinesischen Literatur findet sich eine Abbildung der sie liefernden Pflanze mit den daran sitzenden Gallen in einem Kräuterbuch aus dem 17. Jahrhundert: Pen-tsao oder Pun-tsao cong mau (Guibourt III. pag. 505 hat diese Abbildung reproducirt). Die Gallen führen in China den Namen Ou-pei-tze oder Woo-pei-tsze, auch Oong-poey. Die 2 ersten Namen beziehen sich nach Schenk auf ihre Herkunft von Canton. Möller (Bericht über die Weltausstellung in Paris 1878. VIII. Heft. Pflanzen-Rohstoffe. Wien 1879. pag. 9 und 13) führt als syn. damit den Namen Muh-shi-tze an, das sind aber Eichengallen und ist darüber bei den Infektoria-Gallen zu vergleichen.

Engelbert Kämpfer beschreibt in „Amoenitates exoticae. Cap. V. Plantae Miscellaneae“ einen Baum Baibokf vulgo Fusj (die japanischen Gallen heissen in ihrer Heimath Kifushi), der Baum führt auch noch den Namen Foezi „epiphysi foliorum informi tuberosa multiplici, tenui, dura, cava, Gallae nostratis usum praestante.“ — Dann lenkte wieder Geoffroy (Mém. de l'Acad. des sciences 1724 p. 320) die Aufmerksamkeit auf sie, indem er sie unter dem Namen Oreilles des Indes beschrieb. Nach dem Jesuiten Jean Babtiste du Halde (1735) sollten sie faustgross werden. —

Es vergingen über 100 Jahre, während deren sie hin und wieder erwähnt oder eingehender beschrieben wurden, aber doch immer nur ihrer barocken Form wegen als Curiosität gelten, bis Pereira 1844 auf ihren grossen technischen Werth aufmerksam machte; seit dieser Zeit gelangen sie reichlicher in den Handel und haben z. B. in einigen Zweigen der Färberei, da sie neben sehr grossen Mengen

Gerbsäure fast keine Farbstoffe enthalten, die bei Herstellung mancher Farben leicht störend werden, die aleppischen Gallen und andere Sorten fast ganz verdrängt.

Die Ausfuhr aus China, früher fast ausschliesslich von Canton, jetzt mehr von Shangai, wohin sie von Hankow am Jangtse-Kiang kommen (nach welchem Orte sie aus ihrer Heimath, der Provinz Sze-chuan (nach Flückiger Schansi und Kuangtong) gebracht werden), ist eine sehr bedeutende:

Nach Pharmaceut. Handelsblatt v. 7. März 1883 stellte sich die mittlere Jahresausfuhr aus China wie folgt:

1867—71 pro anno:	460,560 Kilo	=	303,138 Mk.
1872—76 - -	1,059,725 -	=	661,387 -
1877—81 - -	1,287,420 -	=	1,070,430 -

Nach Gehe's Handelsberichten empfing London:

1868	=	10,130 Pikul = 60,5 Klo.
1869	=	8828 -
1870	=	5625 -
1871	=	5637 -
1872	=	7708 -
1873	=	6688 -
1874	=	5256 -
1875	=	—
1876	=	—
1877	=	5488 -
1878	=	8057 -
1879	=	8782 -
1880	=	13338 -

Der Grund, dass diese Zahlen nicht das gleichmässige Steigen, wie die obigen zeigen, ist, dass seit einer Reihe von Jahren Hamburg einen bedeutenden Theil des Gallenhandels an sich gezogen hat; so erhielt es

1879 = 3200 Pikuls
1880 = 6800 -

Die Gesammtausfuhr aus China in den letzten 15 Jahren betrug 14,038,560 Kilo = 9,574,764 Mk.

Die japanischen Gallen werden über Hiogo ausgeführt. —

Alle drei zusammenbetrachteten Gallen sind offenbar von gleicher morphologischer Natur: Die Abbildung im Pen-tsao lässt darauf

schliessen, dass es umgewandelte Fiederblättchen sind. Man nimmt an, dass sie entweder hier, auf den Blattstielen, oder an den Zweigspitzen (also doch wohl dann aus Knospen, wie auch Guibourt III. pag. 503 annimmt) entstehen, die von Aphis chinensis Doubleday (Beschreibung und Abbildung Pharm. Journal VII. 1848. p. 310 und X. 1851. pag. 128) angestochen werden; die Stengeltheile, die den Gallen häufig abgebrochen beigemengt sind, hat Schenk als Blattstiele bestimmt, kleinere konnten nach demselben auf Aesten der Blüthenstände gesessen haben, ganz kleine (stecknadelknopfgrosse) auf Blättern.

Bei den unten sub 4 zu erwähnenden Kakrasinghee-Gallen sagt Wiesner ausdrücklich: sie sässen auf den Blättern der Stammpflanze, doch ist es nach meiner Ansicht wegen der grossen Unterschiede im anatomischen Bau zwischen diesen und den chinesischen Gallen nicht erlaubt, auf diesen Beweis hin für alle ostasiatischen Rhus-Gallen denselben Ort der Entstehung anzunehmen. Ueber die Entwicklung der Gallen macht Flückiger folgende Angaben: „Nachdem die Eier jeweilen vermuthlich in grosser Anzahl in das zarte Gewebe gelangt sind, entwickelt sich die Wunde zu einer offenen Blase, welche sich jedoch allmählich schliesst, was ohne Zweifel für die Entwicklung der sehr zahlreichen Brut nothwendig ist. Diese besteht anfangs aus ungeflügelten Weibchen, welche ohne Begattung zunächst auch wohl nur weibliche Junge gebären. Erst später treten vermuthlich geflügelte und ungeflügelte Männchen auf, welche die letzte weibliche Generation durch Befruchtung zur Eiablegung befähigen. Dieser wahrscheinlich einige Monate dauernde Generationswechsel findet für jede Galle ihren Abschluss dadurch, dass sie sich, vielleicht infolge der Thätigkeit der Insassen öffnet, um die nicht zu Grunde gegangenen Blattläuse zu entlassen. Während ihres Aufenthalts in der Galle machen dieselben auch eine viermalige Häutung durch; die anfangs graue Farbe der Galle verblasst allmählich.“[1] —

---

1) In Stettiner entomologische Zeitung 1883. p. 240—243 giebt J. Lichtenstein eine Beschreibung des Thieres der chines. Gallen unter dem Namen: Schlechtendalia chinensis Jacob Bell:

„Diese den Pemphigus-Arten der Terebinthengallen sehr nahe verwandte Blattgallenlaus unterscheidet sich auf den ersten Blick von der Gattung Pemphigus Hartig durch die fünfgliedrigen Fühler, während nach Hartigs Classifikation die Gattung Pemphigus durch sechs-gliedrige Fühler charakterisirt

Als Stammpflanze der chinesischen Gallen hat Schenk durch Vergleichung der den Gallen beigemengten Reste: Rhus semialata M. var. Osbeckii ermittelt (früher identificirte man sie irrthümlich mit den unten besprochenen Gallen v. Diotylium racemosum, ja Reichenbach leitete sie von einem Solanum ab).

Man hat vielfach gezweifelt, ob diese 3 Sorten von Gallen wirklich verschieden sind, d. h. von verschiedenen Insekten erzeugt werden; meiner Ansicht nach unterliegt das gar keinem Zweifel; ich habe Gelegenheit gehabt, grössere Mengen der einzelnen Sorten neben einander zu sehen und da fallen die Unterschiede natürlich mehr in die Augen, als wenn eines oder wenige Stücke vorliegen.

1) Die chinesischen Gallen werden bis 8 Ctm. lang, ihre Höcker sind spitz, doch im Allgemeinen weniger zahlreich, als bei den japanischen, die Farbe ist ein schmutziges Graubraun, der Haarfilz ist schwächer als bei den folgenden.

---

ist. Die Glieder der Fühler selbst sind bei Pemphigus glatt, geringelt, gezähnt oder mit bald runden, bald ovalen Eindrücken geziert, während bei Schlechtendalia die Zeichnung höchst eigenthümlich in einem unregelmässig viereckigen Maschenwerk besteht.

Das Flügelgeäder ist dem der Pemphigus ähnlich: Die 2 ersten Schrägadern direkt aus der Unterrandader entspringend, nahe bei einander ohne vereinigt zu sein; die 3. Schrägader reicht nicht bis zur Unterrandader. Die Radialzelle ist beinahe geschlossen und das Randmal (Stigma) ist nicht stumpf oder scharfgeschlossen, wie bei Pemphigus, sondern begleitet den Rand der Flügel, sich sanft verschmälernd, beinahe bis zur Flügelspitze. Bis jetzt ist nur eine Art bekannt.

Die Stammmutter (Pseudogyna fundatrix) ist unbekannt und verursacht auf den Blattstielen und Stengeln u. s. w. Gallen, worin sie eine grosse Anzahl von Jungen gebärt. Auf die Stammmutter folgt die zweite (wandernde?) Form (Pseudogyna migrans), deren Farbe nicht angegeben werden kann, da sie blos in vertrocknetem Zustande in England und Deutschland vorgekommen ist.

Geflügelt ist sie ungefähr 1 Mm. lang, die Flügel selbst sind 1,4 Mm. lang, das Geäder wie oben angegeben; die Fühler haben 5 Glieder: 1. und 2. kurz und dick, das 3. am längsten (0,13 Mm.), das 4 0,8 Mm. und das 5. 0,12 Mm. lang. Diese Thiere enthalten zahlreiche geschnäbelte Embryonen in ihrem Leibe wie alle mir bekannten Pseudogynae migrantes in der Gattung Pemphigus. Alle andern Formen sind unbekannt.

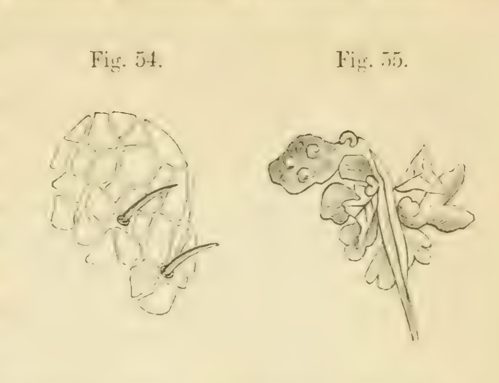
Höchst wahrscheinlich tritt hier dieselbe biologische Evolution, wie in allen Pemphiziden, ein.“

Mikroskopische Untersuchung: Abbildungen von Querschnitten bei Flückiger, Grundlagen der pharmaceutischen Waarenkunde und Courchet, Etude sur les Galles, produites par les Aphidiens. Montpellier 1879. Taf. I. Beide Abbildungen sind nicht sehr gut, über die Flückiger'sche vergleiche Archiv der Pharmacie 1879. Juni, die Courchet'sche berücksichtigt die Gefässbündel und Milchsaftschläuche nicht.

Auf die aus kubischen Zellen bestehende Epidermis mit ihren zahlreichen, 1—3zelligen Haaren, zwischen denen sich vereinzelt auch abweichend gebaute nur aus einer grossen schlaffen Zelle bestehende befinden, folgt ein Parenchym, dessen Zellen zuerst stark tangential zusammengedrückt, gegen die Mitte isodiametrisch werden und diese Form bis zuletzt behalten.

In diesem Parenchym kommen zahlreiche Milchsaftschläuche vor, mit einer einfachen Schicht kleinerer Zellen ausgekleidet, unter diesen Schläuchen findet sich meist ein Gefässbündel, bestehend aus wenigen Spiroiden und zartem Bast; nach innen zu drängen sich diese Gefässbündel zusammen, ohne von Schläuchen begleitet zu sein und bilden einen fast zusammenhängenden Ring. Die Zellen des Parenchyms enthalten ausser der Gerbsäure Stärke, die, weil die Gallen nach dem Einsammeln gebrüht werden, verkleistert ist. Man hat behauptet, die hornartige, spröde Beschaffenheit erlangten diese Gallen erst durch das Brühen, indessen ist das nicht der Fall, da die japanischen und die Birngallen, die ebenso spröde sind, nicht gebrüht werden. Trotzdem sind die Gallen im frischen Zustande weicher, denn man findet zuweilen Stücke, die so eingedrückt sind, dass, wollte man jetzt einen gleichen Druck auf sie ausüben, sie unfehlbar zerbrechen müssten.

2) Die japanischen Gallen werden höchstens 5 Ctm. lang, ihre Höcker sind stumpf, doch meist ausserordentlich zahlreich (Möller vergleicht sie mit Korallenstöcken). Die Farbe ist ein helles Gelbbraun, der Haarfilz ist stärker, wie bei den vorigen. Zuerst von diesen unterschieden sind sie wohl von Möller (Bericht über die Weltausstellung in Paris 1878. VIII. Heft. Pflanzen, Rohstoffe. Wien 1879. pag. 45). Guibourt beschreibt (Revue scientif. t. XXIV. pag. 418 und Histoire des drogues. t. III. pag. 513) eine blumenkohlähnliche Galle, die mir nach Abbildung und Beschreibung zu den japanischen Gallen zu gehören scheint, er nimmt an, sie sei entstanden durch monströse Entwicklung einer Blattknospe.


Fig. 54. Fig. 55.

Unter den japanischen Gallen in meiner Sammlung fand sich ein fast vollständiger Blattstiel, Fig. 55, mit Resten der Blätter und einer grossen Anzahl grösserer und kleinerer bis kleinster Gallen (für diese ganz kleinen Gallen nahm Schenk an (siehe oben), sie entständen auf den Blättern): diese Gallen sitzen sämmtlich am Blattstiel und keine an den Blättern, die grösseren scheinen durch Deformation der Blätter entstanden zu sein, (also entsprechend der Abbildung im Pen-tsao und vielleicht vergleichbar den Gallen von Schizoneura lanuginosa an Ulmus). Dieses Vorkommen derselben Galle am Blattstiel und an den Blättern, denn, wenn auch, wie eben gesagt, später das ganze Blatt in die Gallenbildung hineingezogen wird, findet die Eiablage von Seiten des Insekts doch immer am bereits fertig gebildeten, wenn auch noch jungen Blatt statt, darf nicht auffallen und kommt öfter vor (vergl. Thomas, ältere und neue Beobachtungen über Phytoptocecidien. Halle a S. 1877. p. 19.)

Mikroskopische Untersuchung: Abbildung des mikroskop. Querschnitts bei Möller l. c. Der Bau ist derselbe, wie bei den chinesischen Gallen. Die Untersuchung einer stecknadelknopfgrossen Galle ergab einige Verschiedenheiten von den erwachsenen: Die dicht unter der Epidermis liegenden Schichten des Parenchyms waren noch nicht tangential gestreckt, die Gefässbündel sehr dünn, nur in geringer Anzahl vorhanden, fehlten oft unter den Michsaftschläuchen. Stärke fehlte völlig, dagegen fanden sich viele Drusen von Kalkoxalat, die ich mich nicht erinnere, in den erwachsenen Gallen gesehen zu haben. — Die Stärke im Gewebe dieser Gallen ist nicht verkleistert, sie werden also nicht gebrüht. —

Wie erwähnt, heissen die Gallen in ihrer Heimath Kifushi oder Kibushi, bei älteren Schriftstellern Mimifushi. Ishikawa [1] führt als Stammpflanze Rhus semialata an, das oben besprochene Stück meiner Sammlung zeigt unverkennbar den blattartig verbreiterten

1) Chem. News. Vol. XLII. 1880. pag. 274.

Blattstiel und die unterseits stark behaarten Blätter dieser Pflanze. Ishikawa unterscheidet eine Anzahl Sorten, die in ihrem technischen Werthe nicht unwesentlich differiren: Awa und Kii (ein Jahr alt) 64 — 65 % Gerbsäure. Minabe in Kii (2 Jahre alt) 58,82 %. Taugo 60,4 %. Suruga 65,3 % Musashi 67,7 %.

3) Die chinesischen Birngallen. (Archiv d. Pharmacie. Band 211. pag. 524. 1879 [1] und Band 216. pag. 31, auch mit Abbildungen und mikroskopischen Details). Sie unterscheiden sich von den beiden vorhergehenden dadurch, dass sie unverzweigt, etwa von Form und Grösse einer Pflaume mit etwas vorgezogener und oft umgebogener Spitze und fast kahl sind. Die Farbe ist den chinesischen gleich. Bernardin (Classification etc. pag. 31) führt eine Galle du Japon, ellipsoïdale unie, deren Abstammung ihm unbekannt; vielleicht gehört sie zu den Birngallen. Der anatomische Bau ist derselbe wie bei den vorigen, doch wird das Parenchym in der zweiten Hälfte des Querschnittes radial gestreckt.

4) Gallen von Rhus Kakrasinghee Royle und von Rhus acuminata [2] kommen auf dem Markte von Bombay als Kakdasinghi vor (Wiesner, in Fachmännische Berichte über die österreichisch-ungarische Expedition nach Siam, China und Japan 1868 bis 1871 von Karl von Scherzer. Stuttgart 1872, ein Auszug daraus in Wiesner, Rohstoffe). Sie sind einfach oder 2 — 4lappig, glatt, meist zugespitzt und stets hohl; die Wand ist 1 — 1,4 Mm. dick; längsrunzlig, aussen gelbgrün, innen braun, von horniger Consistenz. Diese Gallen sind ungestielt und sitzen mit einem verbreiterten, von Spalten durchzogenen Grunde den Blättern auf. Fluglöcher spärlich.

Epidermis mit Spaltöffnungen, etwa 50 auf den □ Mm. Gefässbündel in 1 — 3 Zonen geordnet. Harzgänge fehlen; Stärke findet sich spärlich im Parenchym um das Gefässbündel.

---

1) Einen Auszug aus dieser Arbeit hat Hager in sein Handbuch der pharm. Praxis. Ergänzungsband. pag. 468. aufgenommen, doch sind hier die Gallen, wohl durch einen Druckfehler, Binsengallen genannt. Derselbe Irrthum ist übergegangen in Wittstein's Handwörterbuch der Pharmacognosie der Pflanzen, das aber ausserdem nach meiner 2. oben angeführten Notiz auch noch richtig Birngallen aufführt. Es ist wohl nothwendig, ausdrücklich darauf aufmerksam zu machen, damit sich diese mythische Sorte nicht, wer weiss wie lange, in der Literatur einbürgert.

2) Nach Dymock von Rhus succedanea.

In der Epidermis eisengrünender, im übrigen Gewebe eisenbläuender Gerbstoff.

5) Gallen von Rhus glabra L. werden in Nord-Amerika zur Gerberei verwendet (The beneficent and toxical effects of the various species of Rhus in Canadian Journal of Med. Science und The Pharm. Journal and Transact. 1881. Referat im botanischen Centralblatt. Band IX. pag. 230. 1882.) Sie entstehen auf der Unterseite der Blätter. Wohl dieselben Gallen beschreibt von Osten-Sacken (Stettiner entomologische Zeitschrift 1861. pag. 422): sie sitzen besonders längs der Mittelrippe, hängen nicht selten reihenweise, sind zolllang, schlauch- oder birnförmig, grün, an einer Seite oft röthlich. Geflügelte Exemplare der Blattlaus sah der Verf. nicht.

Pistacia.

Plinius führt XIII. 12 bei der Pistacia Terebinthus Gallen an, ohne einer medicinischen oder technischen Verwendung derselben zu gedenken, er nennt sie folliculi, wahrscheinlich sind darunter nur die Gallen von Pemphigus utricularius und semilunarius zu verstehen, wenigstens hält Clusius in: Rariorum plantarum historia pag. 15 die obigen Gallen als folliculi seu vesiculae und die von P. cornicularius als cornicula ausdrücklich aus einander, indessen ist er pag. 16 der Meinung, dass die folliculi später in cornicula auswachsen; die im äussern Aussehen der Galle von P. utricularius sehr ähnliche von Aploneura lentisci auf Pistacia lentiscus bezeichnet er ebenfalls als vesicula seu folliculus p. 14.

Die Verwendung der Pistaciengallen besonders in aussereuropäischen Ländern ist eine ziemlich verbreitete und starke, scheint aber gegen früher doch erheblich zurückgegangen. Bellonius erzählt in seinen Observationes I. 65 und III. 49, dass die Landleute in Kleinasien sowohl die vesiculae von den Blättern, als auch die cornicula von den Zweigen eifrig sammeln und dass man sie zum Färben der Seide vielfach verwende. —

Jetzt sind es meist Gallen von Pemphigus semilunarius, utricularius und mit den letzteren identische oder ihnen doch sehr nahe verwandte Species, die man verwendet; die viel auffallenderen Gallen von Pemphigus cornicularius scheinen nirgend von grösserer Bedeutung geworden zu sein; in Dalmatien verwendet man sie als Heilmittel gegen Asthma, im Orient werden sie zur Verbesserung des Athems gekaut, in Ungarn soll man sich ihrer bedienen, um rothen Weinen eine recht feurige Farbe zu geben. Man hat ver-

sucht, sie als Heilmittel gegen Lungenkrankheiten einzuführen, ob mit irgend welchem Erfolg, ist mir unbekannt (vergl. die Caruba di Giudea gegen Lungendampf und andere Krankheiten von Dr. Ig. Hofmann, Edler v. Hofmannsthal. Wien 1842. Diese Schrift enthält auch eine Tafel mit colorirten Abbildungen der Gallen).

Wie oben erwähnt, finden eine Anzahl Gallen Verwendung, die alle der Galle v. P. utricularius sehr ähnlich sind; eine genaue Bestimmung dieser Gallen war aber nicht möglich, da die Beschreibungen meist ziemlich oberflächlich sind und mikroskopische Untersuchungen mit wenigen Ausnahmen ganz fehlen, doch ist meist die Stammpflanze bekannt.

In Marocco kommen Pistaciengallen unter dem Namen Igh vor, die von Pistacia atlantica Desf. u. P. lentiscus L. stammen (Möller l. c.), in Tripolis heissen dieselben Gallen arabisch: afs-el-batum (afs, die Eichengalle, batum, Pistacia atlantica, cf. Ascherson: aus Nord-Afrika stammende, dort zum Gerben benutzte Rohstoffe, Sitzungsberichte der Ges. naturf. Freunde Berlin 1882. No. 2). Im Orient verwendet man nach Réaumur, (Mémoire pour servir à l'histoire des Insectes pag. 307) Terebinthengallen zur Färberei unter dem Namen Bazgenges, die Courchet (siehe unten) geneigt ist, für die Gallen v. Pemphigus cornicularius zu halten, doch geht aus der von ihm angeführten Stelle Nichts hervor, was speciell diese Ableitung rechtfertigte. Derselbe Name mit geringen Abweichungen findet sich nämlich öfter und nach den mitgetheilten Beschreibungen gleichen alle diese Gallen, sowie die schon genannten sehr viel mehr den Gallen P. v. utricularius und semilunarius. In Bombay finden sich auf den Bazaren Pistaciengallen unter dem Namen Bozghani, die von Sind und weiter her durch den Bolan-Pass, also wohl aus Mittelasien eingeführt werden (Flückiger und Hanbury, Pharmacographia).

Hausknecht bespricht Gallen von Pistacia mutica Fisch und Mey und Pistasia Khinjuk Stokes aus Kurdistan und Luristan als: Buzgendschi und Bozgendschi, als zur letzteren Pistacienspecies gehörig bestimmte Ascherson auch eine Galle im Berliner botanischen Museum aus der ägyptisch-arabischen Wüste. Ferner gehört hierher auch wohl die Galle, die Bernardin (l. s. pag. 22) unter dem Namen Bojekind von Pistacia vera aufführt. Endlich wird aus Kokand, Chiwa und Buchara eine Sorte Pistaciengallen unter dem Namen Busgunsch oder Busgundsch oder Gallen von Bokhara ausgeführt (cf. über die Gallen bei Tamarix, wozu Vogl sie stellte).

Diese letzteren und die oben erwähnten Bozghani, die von P. atlantica, Lentiscus (?) und vera abstammen, führen in Persien den Namen Gul (Gool) — i — pista (d. h. Blüthe der Pistacia). Eine Galle des letzteren Namens beschreibt Wiesner auch (Fachmännische Berichte u. s. w.) und führt sie ebenfalls auf P. vera zurück. —

Sehr gründlich bearbeitet sind die Pistaziengallen von Courchet in 2 Abhandlungen:

1) Étude sur le groupe des Aphides et en particulier sur les poucerons du Térebinthe et du Lentisque. Montpellier 1878.

2) Étude sur les galles, produites par les Aphidiens. Montpellier 1879; ein ausführliches Referat über diese letztere Arbeit im botanischen Centralblatt 1880 No. 4 und 5. pag. 135. Wir werden im Folgenden den Angaben Courchets zu folgen haben, soweit es sich um den morphologischen Charakter und die anatomische Structur dieser Gebilde handelt, zumal die andern Untersuchungen z. B. von Wiesner und Vogl nicht von den seinen abweichen.

1) Galle von Pemphigus cornicularius auf Pistacia Terebinthus.

Literatur: Courchet 1878. Abbildung. und Beschreibungen des Thieres. Taf. III. Die Galle Taf. I.

Courchet 1879. Entwicklungsgeschichte und Beschreibung der Galle mit Abbild. Taf. I. u. II.

Guibourt II. pag. 499. Beschreib. u. Abbild.

Guibourt, Mémoire sur les galles de Térebinthe et sur la Galle de Chine. (Revue scientifique. t. XIV. pag. 409) führt mancherlei Namen: ital. Carobbe di Giudea. Judenschoten. — franz.: Galle en corne, sicilianisch: scornabecoo, bei Capua: cornu caprae. Während Guibourt annahm, diese Galle entstände durch Deformation einer Endknospe, hat Courchet nachgewiesen, dass sie eine Blattgalle ist und einem foliolum entspricht; den grössten Theil an ihrer Bildung scheint der Mediannerv des Blättchens zu haben.

Sie ist hornförmig gekrümmt, zuweilen schraubig gedreht, in der Mitte aufgeblasen, nach beiden Seiten verschmälert, von einer Spitze gekrönt. (Ich habe durch Vermittlung des schlesischen botanischen Tauschvereins ein sehr abweichendes Exemplar aus Pola erhalten, in der Gestalt einer Feige ähnelnd Fig. 56.) Sie ist bis 15 Ctm. lang, 1,5 Ctm. breit. Farbe anfänglich grün, später roth, getrocknet braun, sehr harzreich, an der verdickten, krückenförmig zurückgebogenen Spitze eines einjährigen Zweiges.

Fig. 56.



Mikroskopische Untersuchung: 1) Epidermis aus kleinen, tafelförmigen Zellen, in Längsreihen angeordnet, ohne Spaltöffnungen, dagegen finden sich in der Epidermis flache, aus verlängerten Epidermiszellen bestehende Drüsen, die nach Guibourt Harz ausscheiden, das dann wohl nach Sprengung der Cuticula zu Tage tritt. Dieselben Drüsen habe ich bei der Galle von P. utricularius gefunden. 2) Parenchym, dessen äussere Zellen ziemlich klein und tangential gestreckt sind; anfangs farblos füllen sie sich später mit einem rothen Saft, welches der Galle gegen Ende des Sommers ihre intensive Färbung verleiht. Das Parenchym ausserhalb der Gefässbündel enthält Chlorophyll und Krystalle.

3) Gefässbündelring, der aus zwei concentrischen Ringen besteht; die Gefässe sind schön in radialen Reihen angeordnet und bestehen aus Spiralgallen, im Siebtheil eines jeden Gefässbündels ein oder mehrere Harzgänge, die sich im Lauf des Sommers enorm vergrössern und dadurch den Reichthum der Galle an Harz hauptsächlich verursachen; bei den Gefässbündeln des äusseren Ringes liegen die Harzgänge nach aussen, die Gefässe nach innen, bei denen des innern Ringes umgekehrt; beide Ringe sind durch eine dünne Schicht Parenchym geschieden.

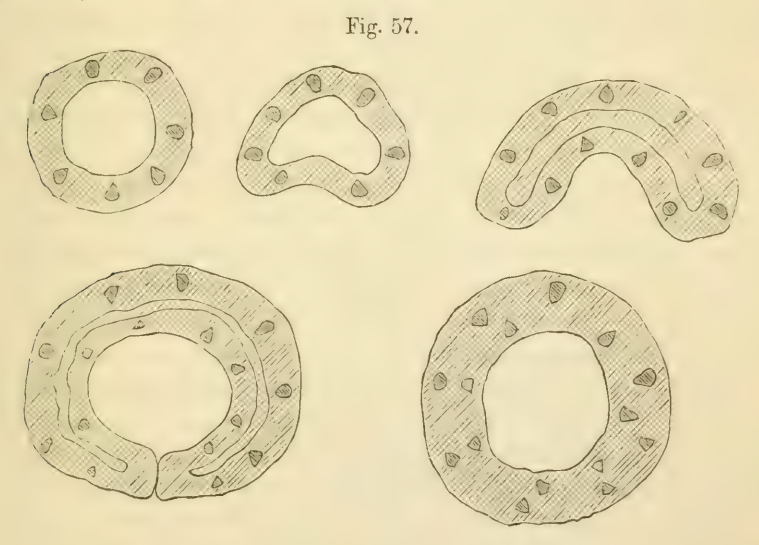
4) Innerhalb der Gefässbündelringe findet sich eine zweite schmale Zone von Parenchym, welche mit dem der Aussenseite in Verbindung steht durch das Gewebe zwischen den Gefässbündeln.

5) Das Innenepithel besteht aus rundlich vorgewölbten Zellen.

Dies Vorhandensein der zwei concentrischen Gefässbündelringe und die verschiedene Anordnung der Elemente in denselben ist höchst auffallend; Courchet hat diese Eigenthümlichkeit erklärt: Ein Querschnitt von der Basis der Galle zeigt eine einfache kreisförmige Anordnung der Gefässbündel, auf weiteren Schnitten wird diese

Anordnung eine elliptische, später durch Einbuchtung eine nierenförmige, diese Einbuchtung wird immer tiefer; die Spitzen der so entstandenen halbmondförmigen Zeichnung treffen schliesslich zusammen, womit der doppelte Ring geschlossen ist; das ursprüngliche innerhalb des einfachen Ringes befindliche Mark wird also zu der die zwei Kreise trennenden Parenchymschicht. Wenn man die ganze Galle mit blossem Auge betrachtet, so sieht man, wie sich dicht über der Ursprungsstelle ein paar wulstige Ränder bilden, die höher werden, allmählich zusammen neigen und sich endlich schliessen (Fig. 57).

Fig. 57.



2) Galle von Pemphigus utricularius. Mit Ausnahme der folgenden ziehe ich hierher alle übrigen technisch verwendeten Pistaciengallen; nicht als ob ich sicher glaubte, sie seien alle identisch, aber da so wenig über sie bekannt ist, ist es wohl besser, sie vorläufig einer bekannten Species einzuordnen, als eine ganze Anzahl neuer zu bilden; mit der Galle von P. utricularius haben sie sicher die grösste Aehnlichkeit, z. B. soweit ich sie in Händen hatte und sie untersuchen konnte, haben sie alle den eben beschriebenen doppelten Gefässring. In der Form differiren sie nicht unerheblich, die von Dragendorff und Palm beschriebenen Gallen (vergl. bei Tamarix.) sind z. B. theilweise so in die Länge gezogen, dass der längere Durchmesser den kürzeren um das Dreifache übertrifft, während

andere z. B. die von Guibourt pag. 502 beschriebenen, ferner eine Sorte, die als Gool-i-pista im Berliner landwirthschaftlichen Museum sich findet, dann die echte Utricularius-Galle fast kugelförmig sind.

Die Literatur über diese Gallen findet sich bei der Aufzählung der verschiedenen Handelsnamen angegeben.

Die Galle entsteht wie die vorige durch den Stich in ein Foliolum ebenfalls aus dem Gewebe der Mediannerven; während aber bei der vorigen das Blättchen unterdrückt wurde, entwickelt es sich hier über der Galle ungehindert weiter.

Sie bildet auf der Unterseite der Blätter eine Art Beutel von der Grösse einer Kirsche bis zu der eines Apfels, ist glatt und glänzend, oft lappig, mit dem Blatt durch einen kurzen Stiel vereinigt; auf der Oberseite des Blattes der Galle gegenüber findet sich eine Längsfalte, begrenzt von zwei Wülsten. Farbe wie die vorige: ebenfalls sehr harzreich. Mikroskopische Untersuchung: Der Bau ist mit geringen Unterschieden derselbe wie bei der vorigen Sorte: Die Epidermiszellen sind nicht in Längsreihen angeordnet, da die Galle nicht so stark in die Länge wächst, wie die vorige; bei einer Busguntschgalle des Berliner botanischen Museums habe ich deutliche Stomatien auf der Oberseite gefunden. Der 2. Gefässbündelring ist dem inneren Epithel sehr genähert.

3) Galle von Pemphigus semilunarius wird nach Ascherson ebenfalls technisch verwendet. Sie entsteht aus einer Umschlagung und Anschwellung des Blattrandes, diese Anschwellung wird aber auf der innern Seite der Galle, d. h. auf der äusseren des umgeschlagenen Blattrandes, stärker, wodurch die Galle sich bogenförmig krümmt; diese Krümmung wird nicht selten so stark, dass die Galle die Gestalt eines Ringes annimmt. Diese Galle ist sehr ausgezeichnet durch eine Linie von Haaren, die vor der Spalte, die auf der äusseren Seite der als ein Ring gedachten Galle in das Innere derselben führt, stehen.

Mikroskopische Untersuchung: Epidermis kleinzellig, wenig charakteristisch; die ersten Schichten des Parenchyms tangential gestreckt. Gefässbündelkreis einfach, über jedem Gefässbündel ein Harzgang.

4) Ascherson bespricht in: Sitzungsberichte der Gesellschaft naturforschender Freunde zu Berlin 1882. No. 2. pag. 13. Beutelgallen von Pistacia, die am besten vorläufig mit der von Pemphigus utricularius vereinigt werden; bei der Gelegenheit gedenkt er einer

Busguntsch-Galle aus Turkestan, die sich im Berliner landwirthschaftlichen Museum befindet, und die er geneigt ist, für die Galle von P. pallidus zu halten. Durch freundliche Vermittlung des Herrn Dr. Tschirch, Assistenten an der landwirthschaftlichen Hochschule, erhielt ich eine Probe dieser Gallen, ebenso von Herrn Professor Magnus bei Montpellier gesammelte Pallidus-Gallen. Die mikroskopische Untersuchung zeigte, dass die Busguntsch-Galle der Pallidusgalle sehr nahe steht, doch nicht völlig mit ihr identisch ist. Die auf die Epidermis folgenden 2 oder 3 Zellreihen sind bei der Pallidus-Galle kubisch, ziemlich stark verdickt und porös, die der Busguntschgalle sind nicht porös, dagegen sind die Zellen des Randes dieser Galle oder, wenn man ihre Aehnlichkeit mit einer Hülse ins Auge fasst, die Naht sehr stark sklerotisch verdickt. Die äussere Epidermis, die der untern Epidermis des Blattes entspricht, trägt bei beiden Gallen reichlich Stomatien.

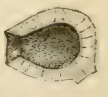
5) Die von Aploneura Lentisci auf Pistacia Lentiscus erzeugte Galle, die der von Pemphigus pallidus sehr ähnlich ist, wird ebenfalls technisch verwendet (Courchet, Hofmannsthal.)

Duvaua.

In der vom „Centralverein für Handelsgeographie" 1882 in Berlin veranstalteten „brasilianischen Ausstellung" fand sich unter aus der Provinz Rio Grande do Sul von Carl Samter in Mundo novo ausgestellten Baumfrüchten auch eine Probe Gallen, von denen ich durch freundliche Vermittlung des Herrn Prof. Magnus einige erhielt.


Fig. 58.





Die Gallen haben circa 1—1,2 Ctm. Durchmesser (Fig. 58), sind von schmutzig brauner Farbe, stark runzlig, fast kuglig; sämmtlich auf dem Aequator mit einem weiten (6 Mm.) Flugloch versehen; in zwei Stücken fanden sich Reste des Einwohners, nach gütiger Bestimmung des Herrn Professor von Martens in Berlin Reste von Schmetterlingspuppen, wahrscheinlich aus der Familie der Spinner (Bombycidae). Wie gesagt, sind die Gallen sehr runzlig und machen den Eindruck, als ob sie erst nach dem Auskriechen des Insekts stark zusammengeschrumpft wären, denn die Umgegend um das Flugloch ist weniger verschrumpft, sondern steht etwas hervor und das Flugloch verengert sich etwas nach innen, es sind also die äusseren Parthien, die

aus dünnwandigem Parenchym bestehen, auch etwas zusammengefallen, dagegen die inneren, aus resistenterem Gewebe zusammengesetzten nicht. Die innere Höhlung ist 0,8 — 1,0 Ctm. weit; die Wand ist auf dem Querschnitt aussen dunkelbraun, wird nach innen heller, zuletzt schmutzig weiss.

In Proceedings of the Natural Hist. Society of Glasgow. Vol. III. 1877 pag. 201 beschreibt P. Cameron eine Galle aus Patagonien, die nach Bestimmung von C. Berg von Cecidoses Eremita Curt. auf Duvaua longifolia Lindl. (Anacardieae) erzeugt wird und die nach Mittheilung des Herrn Professor Mayr in Wien, dem diese Galle vorgelegen, mit unserer Galle identisch ist. Dieselbe Galle beschreibt und bildet ab Dr. Karsch in „Neue Zoocecidien und Cecidozoen 1880. Halle", führt sie aber auf eine Sapotacee zurück; aus seiner Mittheilung muss hervorgehoben werden, dass die Galle mit einem zur Zeit der Reife des Insekts sich ausbildenden Deckel versehen ist, also ein höchst interessantes Gebilde. „Man könnte sie mit ihren Verwandten als eine besondere Gallenform, als Deckelgalle (Pyxidicecidium) bezeichnen und von allen übrigen absondern." Nach Karsch ist es zweifelhaft, ob die in der Galle sich findenden Puppenreste dem Erzeuger zukommen; es ist ja ein auch sonst beobachtetes Vorkommen, dass Raupen alte, verlassene Gallen beziehen: so wohnt die Raupe von Cecidipta excoecariae (Pyralidae) in von einem Chermes auf Excoecaria biglandulosa Mill. erzeugten Gallen.

Mikroskopische Untersuchung: Auf eine aus dünnen Zellen bestehende Epidermis ohne Stomatien folgen mehrere Schichten kleinerer, etwas tangential gestreckter, ziemlich stark verdickter Zellen mit braunem Inhalt. Allmählich werden die Zellen isodiametrisch und grösser, mit eisenblauender Gerbsäure; in dieser Parthie verlaufen starke Gefässbündel, über jedem ein Harzgang. Dieses Gewebe ist von der Innengalle durch eine dünne Schicht grosser Zellen mit dunkelbraun gefärbten Wänden getrennt. Die Innengalle besteht aus ziemlich stark verdickten, porösen Zellen, die anfangs sehr radial gestreckt sind und allmählich kubisch werden, sie enthalten Oxalat in Würfeln und Drusen. Von dem Nahrungsgewebe finden sich naturgemäss kaum Spuren. —

Distylium.

Flückiger und Hanbury (Pharmacographia. I. Aufl. pag. 538) haben einst von Shangai ausgeführte Gallen gesehen, die sie geneigt

sind, vom Distylium racemosum S. und Z. abzuleiten, obschon sie mit den von Siebold und Zuccarini (Flora Japonica pag. 94) gegebenen Abbildungen nicht ganz genau übereinstimmen. Die fraglichen Gallen waren nicht hornartig, von verlängert eiförmiger Gestalt, am oberen Ende oft zugespitzt und zeichneten sich durch einen käsigen Geruch (cheesley smell) aus. Bernardin (Classification de 350 matières tannantes pag. 18) nennt diese Gallen Ko-to-si oder You-so-no-mi. Man sammelt sie auf der Insel Kiu-siu und verwendet sie in China und Japan.

Es ist bekannt, dass Göppert irrthümlich die chinesischen Rhus-Gallen von Distylium ableitete.

Terminalia.

Guibourt (histoire des drogues III. pag. 286) beschreibt diese Gallen und bildet sie ab; nach Courchet (cf. bei Pistacia) stammen sie von Terminalia citrina und gangetica, ihr indischer Name ist Kadukai und Kadukai-poo. Samuel Dale beschrieb sie als: Fève du Bengale und glaubte, es wären durch Insektenstiche veränderte Früchte. —

Sie sind einfach oder doppelt, 25—35 Mm. lang, abgeplattet, der Länge nach gerunzelt, von gelblich grauer Farbe, innen braun, stets von den Insekten verlassen. Sie sind sehr reich an Gerbsäure und finden sich im Handel zuweilen den Früchten von Terminalia citrina beigemengt. Ob diese Gallen aus Blättern oder deformirten Knospen entstehen, ist nicht bekannt.

Gardenia.

Bernardin erwähnt pag. 15 „Galles des Indes portugaises“, abstammend von Gardenia oder Randia latifolia, unter dem Namen Karinga oder Karinguva. (Von Gardenia stammen auch die chinesischen Gelbschoten, in denen ausser charakteristischen Farbstoffen Orth zwei Gerbsäuren nachwies, cf. Wiesner, Rohstoffe. pag. 774.)

Schliesslich noch eine Bemerkung: In der technischen Literatur findet man zuweilen Naturkörper als Gallen bezeichnet, die es nicht sind; der Kaufmann bezeichnet mit Galle oder Gallus überhaupt gerbstoffreiche Drogen, mit Ausnahme von Rinden und Hölzern. Dahin gehören besonders die oben schon besprochenen Valonien, die als: orientalische Knoppern, gallon du Levant, gallon

du Turquie bezeichnet werden, die von verschiedenen Acacien stammenden Bablah-Hülsen, die als ostindischer Gallus gehen, ferner die neuerdings aus Natal gekommenen Natal-Gallen oder Bumahnüsse, fructus Pycnocomae, die einer Euphorbiacee entstammen sollen (Abb. und Beschreib. Hager, Handb. d. pharm. Praxis. Ergänzungsband pag. 471.) —

Verzeichniss der erwähnten Thiere.

Verzeichniss der erwähnten Pflanzen.

Verzeichniss der technischen und fremden Gallen-Namen.

Erklärung der Abbildungen.

Fig. 1. Sphaerokrystalle aus d. G. v. Cynips hungarica.
Fig. 2. 3. 4. - - Karmoringallen.
3. Die Masse die ganzen Zellwände überziehend.
4. Nach langsamer Behandlung mit alkalischer Natronlauge.
Fig. 5. Sklerenchymschicht einer aleppischen Galle. a) Zellen d. Nahrungsschicht. (Radialschnitt).
Fig. 6. Tangentialschnitt.
Fig. 7. 8. Unter aleppischen gefundene Gallen.
Fig. 9. Parenchymzellen von 8.
Fig. 10. Sklerenchymschicht d. Moreagallen.
Fig. 11. Schnitt durch die Aussenschicht einer Bassorahgalle.
Fig. 12. Ebenso mit deutlich geschichtetem Harzüberzug.
Fig. 13. Querschnitt durch die Aussenschicht einer istrischen Galle.
Fig. 14. Parenchymzelle.
Fig. 15. Querschnitt durch die Aussenschicht einer Karmoringalle.
Fig. 16. Parenchymgallen.
Fig. 17. Sklerenchymschicht.
Fig. 18. Querschnitt durch die Aussenschicht der G. v. Cynips lignicola.
Fig. 19. Sklerenchymschicht.
Fig. 20. Sklerotische Zellen im Parenchym d. Galle v. Cynips hungarica.
Fig. 21. Epidermis der Galle No. 8 von oben gesehen.
Fig. 22. Epidermis der Galle No. 8 mit Büschelhaar.
Fig. 23. Parenchym dicht unter der Epidermis.

Fig. 24. Parenchymzelle mit Gerbsäureklumpen.
Fig. 25. Querschnitt durch die Sklerenchymschicht der Kollari-Galle.
Fig. 26. Galle von Quercus lobata.
Fig. 27. Hälfte eines Querschnitts durch den obern Theil der Galle mit Larvenkammern.
Fig. 28. Querschnitt der Aussenparthie.
Fig. 29. Parenchymzelle.
Fig. 30. Sklerenchym um eine Larvenkammer.
Fig. 31. Galle von Quercus virens.
Fig. 32. Querschnitt.
Fig. 33. Einfaches Haar der Epidermis.
Fig. 34. Büschelhaare der Epidermis.
Fig. 35. Zotte der Epidermis.
Fig. 36. Epidermiszellen, die ein Haargebilde umgeben.
Fig. 37. Parenchymzellen.
Fig. 38. Zellen der Krystallschicht.
Fig. 39. Galle von Quercus obtusiloba.
Fig. 40. Querschnitt.
Fig. 41. Zellen der Innengalle.
Fig. 42. Rothbraune Körper der Nahrungschicht.
a—e. Zeigt die Einwirkung von Natronlauge.
f. g. Zusammengesetzte Körper.
Fig. 43. Galle von Quercus alba, bei a eine andere Galle, deren Querschnitt in Fig. 44.
Fig. 45. Stück eines Zweiges mit Gallennarben a. von vorne, b. von der Seite.
Fig. 46. Querschnitt eines Zweiges mit Galle.
Fig. 47. Querschnitt einer Galle mit isolirter Innengalle.
Fig. 48. Galle von Quercus bicolor. Durchschnitt eines Zweiges.
Fig. 49. Zweig mit Gallennarben von vorne.
Fig. 50. Von der Seite.
Fig. 51. Halbschematischer Querschnitt einer Galle.
a. Oxalatführendes Gewebe.
b. Aus sehr grossen Zellen bestehendes Leitgewebe.
c. Innengalle und Schicht braungefärbter Zellen.
d. Uebergangsstelle der Gefässbündel aus dem Zweig in die Galle.
Fig. 52. Querschnitt durch die äussere Parthie des Parenchyms.
Fig. 53. - - - innere - - -
Fig. 54. Epidermis von oben.
Fig. 55. Blattstiel von Rhus semialata mit japanischen Gallen.
Fig. 56. Abnorm gebildete Galle von Pemphigus cornicularius aus Pola.
Fig. 57. Schematische Darstellung der Entstehung des doppelten Gefässbündelrings der Cornicularius-Galle.
Fig. 58. Galle von Cecidoses eremita auf Duvaua longifolia.

Ueber die mikroskopische Untersuchung von Pflanzenpulvern, speciell über den Nachweis von Buchweizenmehl in Pfefferpulver und über die Unterscheidung des Maismehles von dem Buchweizenmehle.

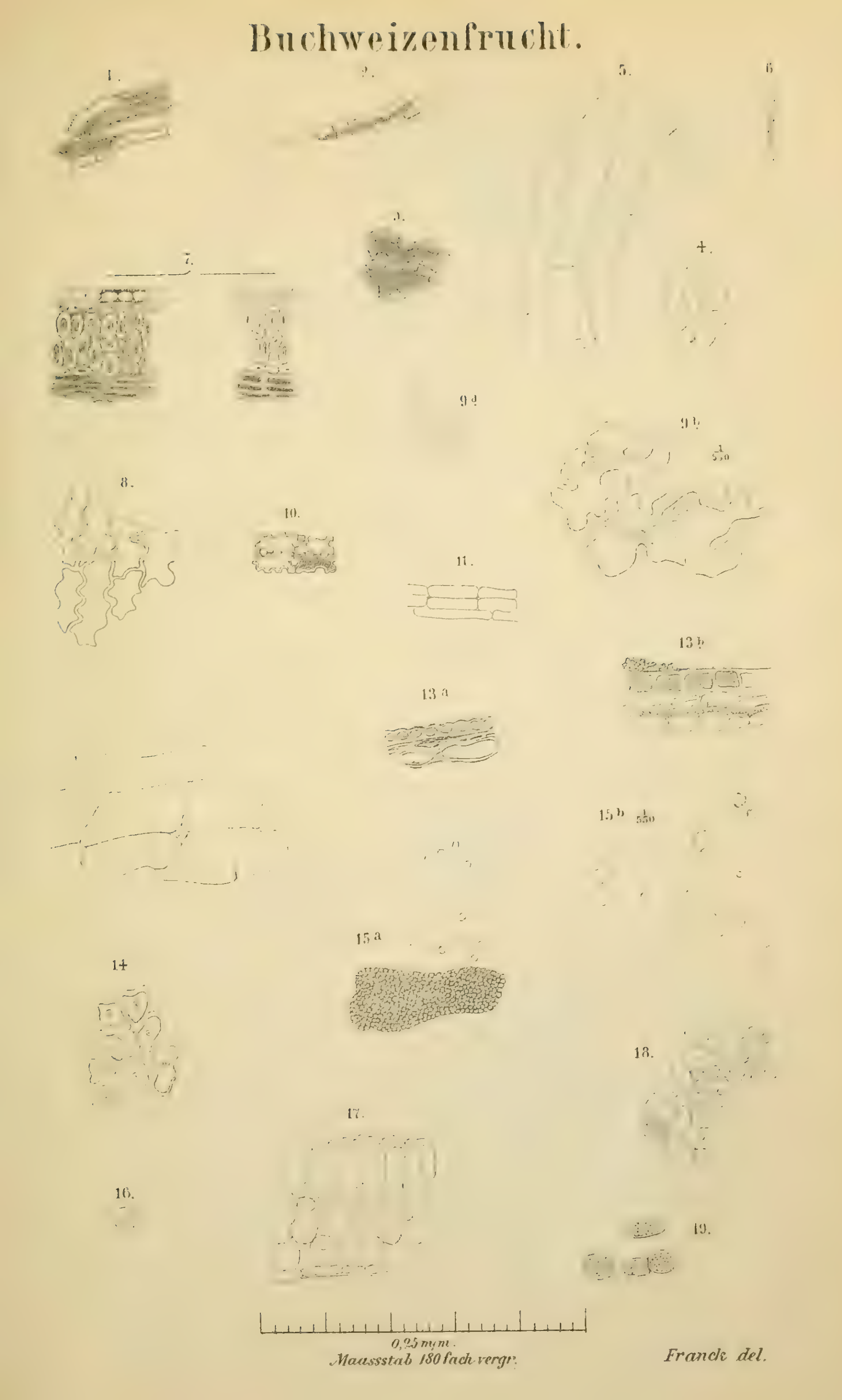
Von Arthur Meyer.

Mit der schärferen Controle der Nahrungsmittel wächst auch die Vorsicht und die Kunst der Fälscher, und der Nahrungsmittel- und Gerichtschemiker bekommt dadurch ein immer schwereres Amt. Man sollte nun meinen, dass die langjährige Arbeit auf dem Gebiete der Nahrungsmitteluntersuchung einen äquivalenten Fortschritt in den Methoden und Hülfsmitteln gebracht hätte. Bezüglich der chemischen Methode ist das ja auch bis zu einem gewissen Grade der Fall, bezüglich der mikroskopischen Untersuchungsmethoden und ihrer Hülfsmittel lässt sich dieses jedoch kaum behaupten.

Seit dem Erscheinen des kleinen Buches von Vogl (Dr. Aug. Vogl, Nahrungs- und Genussmittel aus dem Pflanzenreiche, Wien 1872) ist z. B. keine Arbeit veröffentlicht worden, welche vollständiger und in einer für die Praxis zweckmässigeren Weise die mikroskopische Untersuchung der Getreidearten, der Gewürze, des Thees etc. gebracht hätte. Und dennoch ist eine gründliche Kenntniss des mikroskopischen Baues der organisirten Nahrungs- und Genussmitteldie erste Bedingung für die Ausführung mikroskopischer Analysen.

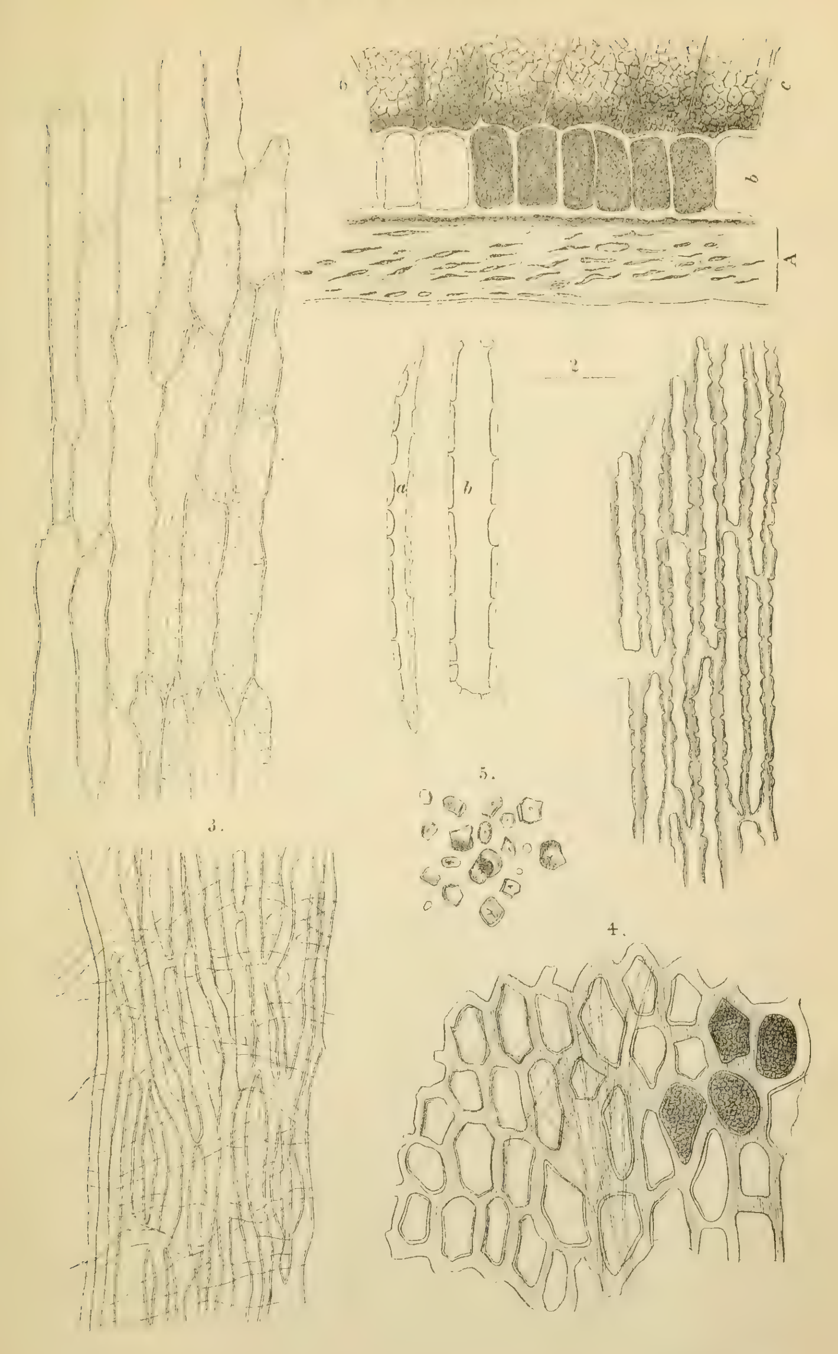
Mit der Unzulänglichkeit der über diese Gegenstände existirenden Literatur geht Hand in Hand eine meist durchaus nicht ausreichende Ausbildung der Gerichtschemiker in dieser Richtung, welche ich genügend Gelegenheit hatte in der Praxis kennen zu lernen. Ein Fall, der mir in letzterer Zeit vorgekommen ist, veranlasst mich zu dieser kleinen Publication, zu welcher Herr Apotheker Franck in Brumath einen wesentlichen Beitrag in der exacten Beschreibung der Buchweizenfrucht geliefert hat. Der vereidigte Gerichtschemiker, Dr. phil. Kayser in Dortmund, sandte nämlich am 4. December 1882 an Herrn Professor Flückiger eine Probe von Pfeffer, in welcher — Dr. Kayser — Maismehl gefunden haben wollte. Ich untersuchte auf Wunsch des Herrn Professor Flückiger die Pfefferprobe und fand, dass nicht Maismehl sondern Buchweizenmehl zur Verfälschung benutzt war. Ich wurde so aufmerksam, dass hier dem weniger Geübten leicht eine Verwechselung passiren könnte, und will deshalb in dem

Buchweizenfrucht.





Maisfrucht.



Arthur Meyer del.



Folgenden eine genaue Beschreibung des mikroskopischen Baues des Maiskornes und des Buchweizenkornes folgen lassen, vorher aber noch einiges über die Methode der mikroskopischen Untersuchung von Pflanzenpulvern im allgemeinen mittheilen.

Wenn man eine mikroskopische Untersuchung irgend eines Pflanzenpulvers z. B. des Pfefferpulvers in Beziehung auf seine Reinheit vornehmen will, so ist es unerlässlich, dass man die Elemente, aus denen der pulverisirte Pflanzentheil aufgebaut ist, bis in die kleinsten Details kennt; ebenso muss man alle die Pflanzenstoffe, welche zur Verfälschung benutzt werden können, also für den konkreten Fall des Pfeffers, vorzüglich alle Getreidefrüchte mit kleinen Stärkekörnern, die Palmkerne, Eicheln, Rübsamen etc. in jeder Beziehung auf das Genaueste bezüglich ihres mikroskopischen Baues beherrschen.

Eine derartige, hinreichend genaue Kenntniss dieser Pflanzentheile ist nun, wie ich mich überzeugt habe, nicht etwa aus der Betrachtung des Querschnittes und Längsschnittes oder gar des Pulvers derselben zu erlangen, sondern es gehört dazu, dass man alle einzelnen Zellformen isolirt und ihre gegenseitige Lage im Pflanzentheil kennen lernt, weil man die Elemente in den Pulvern meist von der Fläche und die verschiedenen Elemente mehr oder weniger zusammenhängend sieht. Wie man bei diesem Studium des Baues der Pflanzentheile vorgehen soll, mögen die unten folgenden Beispiele zeigen. Wichtig ist, dass man bei diesen Uebungen die Elemente selbst zeichnet und zwar stets mit denselben Vergrösserungen.

Zur Untersuchung von Pflanzenpulvern bedarf man mindestens zweier, zweckmässig dreier Objective, die etwa — bei Benutzung eines schwachen Okulars — eine Vergrösserung von 80, 180 und 500 ergeben. Bei der Untersuchung verfährt man nun am besten so dass man bei 50facher Vergrösserung die Präparate, welche man sich durch Aufbringen einer kleinen, mit Wasser angefeuchteten Probe des Pulvers auf ein Objectglas hergestellt hat, durchmustert. Findet man ein Element, welches nicht in das Präparat hineingehört, so untersucht man mit dem Objectiv 180 genauer und zeichnet bei dieser Vergrösserung die betreffenden Zellelemente mit Hülfe eines Zeichenprismas (die bequemsten Zeichenprismen für diesen Zweck sind die von Nachèt in Paris, welche das Zeichnen auf horizontal liegendem Papiere gestatten). Diese Zeichnungen vergleicht man dann mit denjenigen, welche man sich bei derselben Vergrösserung von

den Elementen der muthmasslichen Verfälschungsmittel hergestellt hatte. Zuletzt vergleicht man mit der stärksten Vergrösserung die verdächtigen Elemente des zu untersuchenden Pulvers und womöglich frisch gefertigte des Verfälschungsmittels.

Durch dieses Verfahren der Vergleichung der Zeichnungen fallen einmal die Messungen weg und dann kommt die Form und die oft sehr ungleiche Grösse der Elemente erst recht zur Geltung.

Es mag nun die Beschreibung der beiden Früchte folgen, welche bei der Untersuchung des betreffenden Pfefferpulvers in Betracht kamen. Jeder Beschreibung ist eine Anleitung für die Präparation bei der Untersuchung beigefügt, so dass man die Früchte leicht nachuntersuchen kann. Die Abbildungen sind bei 180 facher Vergrösserung gezeichnet und ist denselben ein bei 180 facher Vergrösserung gezeichneter Massstab beigefügt. Derselbe soll dazu dienen, dem betreffenden Beobachter stets die Möglichkeit zu geben, die Vergrösserung seines Instrumentes zu controliren. Man braucht zu dem Zwecke nur ein Objectmikrometer unter das Objectiv zu legen, eine Zeichnung desselben mittelst des Zeichenprismas zu entwerfen und diese mit dem beigedruckten Massstabe zu vergleichen. Ist die Vergrösserung etwas zu stark oder zu schwach, so kann man sich durch Verringerung und Vergrösserung der vertikalen Entfernung zwischen Zeichen-Papier und Zeichenprisma helfen.

Die Buchweizenfrucht.

Die Frucht besitzt eine grau und braun gesprenkelte, lederartige Fruchtschale, welche sich von dem eingeschlossenen einzigen Samen leicht loslösen lässt. Diese Fruchtschale entsteht aus dem Fruchtknoten durch Verstärkung der Fruchtblätter; die Blüthenhülle trägt zu ihrer Bildung nicht bei; zur Zeit der Fruchtreife umgiebt sie die Frucht, fällt aber schliesslich ab; und es werden nur Reste derselben in Form eines Anhängsels am Grunde der käuflichen Frucht aufgefunden.

Die Fruchtschale wird aus drei wesentlich verschiedenen Schichten gebildet. Die äusserste Schicht unter der Cuticula besteht aus plattenförmigen, ohne Unterbrechung an einander gereihten, unregelmässige, längliche Vierecke bildenden Zellen (Fig. 1 und 7). Dieselben sind zum Theil farblos, ohne körnigen Inhalt mit Streifung der Oberfläche, zum Theil sind sie tief braun gefärbt, derbwandiger mit körnigem Inhalte. Die wenig verdickten Wände der farblosen Zellen zeigen punktförmige Tüpfelkanäle.

Auf diese äusserste, erste Schicht folgt eine zweite, aus fünf und mehr Lagen sehr stark verdickter, parallelgelagerter, sclerenchymatischer Faserzellen bestehend. Diese in Fig. 2, 3 und 7 abgebildeten Zellen bilden die Hauptmasse der Fruchtschale. Ihr Querschnitt ist verschieden gross, theils rund, theils oval, theils viereckig. Die Elemente der untersten Lagen dieser sclerenchymatischen Zellen sind weniger langgestreckt, als die vorhergehenden und erscheinen dadurch mehr plattenförmig (Fig. 3). Zugleich ist ihre Farbe dunkelbraun geworden im Gegensatz zu den gelben, äusseren Faserzellen.

Die innerste, dritte Schicht besteht aus zwei Häutchen sehr zarter Zellen. Das dem Sclerenchym sich anschliessende Häutchen, Fig. 4, wird aus rundlichen, durchsichtigen, inhaltlosen, geknitterten Zellen ohne Wandverdickung gebildet; sie sind über einander geschoben und unregelmässig gelagert.

Das darauf folgende, die Fruchtschale abschliessende Häutchen wird aus einer Lage länglich viereckiger, durchsichtiger inhaltloser Zellen gebildet, welche dicht aneinander schliessen (Fig. 5). In der innersten, dritten Schicht der Fruchtschale (Fig. 4 und 5) liegen Gefässbündel eingelagert, Fig. 6 zeigt ein Spiralgefäss derselben. Beim Einäschern der mit Schulze's Gemisch behandelten Fruchtschale fand ich kein Kieselscelett. In der unvollständig eingeäscherten Schale waren die Elemente 1. als Kohlenplättchen erkenntlich, die Faserzellen waren verschwunden. Der nach vollständiger Einäscherung bleibende Rückstand löste sich in Salzsäure auf.

Nach Entfernung der Fruchtschale stösst man auf eine zarte Samenhaut; dieselbe erscheint grün, gelb bis rothbraun. Ihre äusserste Zelllage ist aus sehr charakteristisch geformten, wellig gerandeten, grossen, plattenförmigen Zellen (Fig. 8 und Fig. 13) zusammengesetzt. Unter denselben und quer zu ihnen gelagert, befindet sich eine Schicht ebenfalls charakteristischer in Fig. 9 und 10 gezeichneter Elemente. Je nach der Stelle des Samens, welcher sie liefert, erscheinen ihre Ränder in der Aufsicht sehr unregelmässig gewunden und in einander greifend, Fig. 9a und b, oder sie sind regelmässig in Längsstreifen geordnet, deren Intercellularräume in Form an einander gereihter Kreise auftreten (Fig. 10). An dem Grunde des Kornes fand ich an Stelle der Querschicht von Form 9 und 10 eine sehr zarte, aus inhaltlosen, ohne Unterbrechung an einander gereihten Zellen bestehend (Fig. 11). Werden die Zellen Fig. 9 und 10 mit

Ammoniak isolirt und mit Jod betupft, so färbt sich ihr Inhalt gelb, ein Zellkern wird deutlich sichtbar und in manchen Zellen treten leere Stellen auf (Fig. 9 b). Einzelne Zellen dieser Querschicht sind im intacten Zustande gelb gefärbt, so dass die Schicht im Querschnitt als gelbes Band erscheint.

Unter dieser Querschicht folgt eine Lage sehr dünner, unregelmässig, länglich viereckiger Zellen, welche inhaltslos und ohne Unterbrechung an einander gereiht sind. Ihre Wände zeigen bei starker Vergrösserung Tüpfelkanäle (Fig. 12).

Von diesen drei verschiedenen Zellengruppen der Samenhaut ist die äusserste die derbste, der Zerstörung am meisten Widerstand bietende; die zweite Schicht, die Querlage ist mit der äussersten sehr innig verbunden, so dass sie fast stets unter derselben erkannt wird; das dritte Häutchen (12) dagegen ist sehr leicht zerstörbar und zu übersehen.

Unter der Samenhaut reiht sich die Kleberzone der Körner an, welche nur aus einer Zelllage besteht (Fig. 14 u. 13). Im Querschnitt sind die Kleberzellen fast viereckig, in der Aufsicht unregelmässig geformt, mit deutlichen Zellkernen. Das Grössenverhältniss zwischen Zellen der Samenhaut und der Kleberschicht ist verschieden, je nach der Stelle des Kornes. Fig. 13 a ist von dem Scheitel, 13 b von der Basis des Samens entnommen. —

An manchen Stellen befinden sich die Cotyledonen fast direct mit der Samenhaut in Berührung; die Kleberzellen sind dann fast ganz verkümmert.

Auf die Kleberschicht folgt der stärkeführende Theil des Endosperms. Die Stärkekörner bilden ziemlich grosse, zusammengesetzte Körper (Fig. 15). Die einzelnen Körner sind von verschiedener Grösse, stumpfvieleckig, auch rundlich und zeigen oft eine Vertiefung oder Spalte. Oefters sind einzelne der auseinandergefallenen Körner noch zu kleinen Stangen von 2 bis 4 Einzelkörnern aneinandergeheftet.

Das von der Stärke umgebene Keimpflänzchen (Fig. 16) kann leicht durch Kalilauge soweit erweicht werden, dass es aufgerollt und ausgebreitet betrachtet werden kann; sein Gewebe ist stärkefrei und wird von Jod gelb gefärbt. Die Cotyledonen zeigen den in Fig. 17 abgebildeten Querschnitt. Die Epidermis (Fig. 17 e) ist in Fig. 18 in der Aufsicht, die Zellen der mittleren Parenchymschicht sind in Fig. 19 abgebildet.

Anfertigung der Präparate: Die Fruchtschale wurde in natürlichem Zustande und nach Aufquellen in Kalilauge oder verdünntem Ammoniak durch Schaben in ihre Bestandtheile zerlegt. Die Samenschale lässt sich am vortheilhaftesten nach mehrtägigem Einweichen in verdünntem Ammoniak untersuchen. Kalilauge und Schulze's Gemisch waren ebenfalls erprobt worden, dabei löste sich aber das Häutchen Fig. 12. Durch einfaches Schaben der macerirten oder rohen Körner sind sämmtliche Zellengattungen leicht zu isoliren.

Die Maisfrucht.

Die Maisfrucht ist von runder oder etwas flachgedrückter Form, mit einer glänzenden gelben oder rothen Fruchtschale versehen und zeigt im Querschnitte ein Endosperm, welches im Inneren weiss, in dem äusseren Theile dunkler und hornartig erscheint. In Fig. 6 ist ein Stück der Rinde (A) im Querschnitte dargestellt, b der Figur sind die Kleberzellen.

Alle Rindenelemente der Maisfrucht mit Ausnahme einer Lage der Schlauchzellen sind so orientirt, dass ihre Längsstreckung mit der Längsrichtung des Keimes parallel läuft.

Die Epidermis besteht aus gestreckten Zellen mit unregelmässig gebogenen Wänden, die bei schwacher Vergrösserung und ungünstiger Beleuchtung meist, wie es 1 gezeichnet ist, erscheinen, da ihre Verdickungsschichten sehr transparent sind, und die äusserste Schicht der Zellmembran etwas gefärbt und dichter ist. Bei richtiger Einstellung zeigen sich die Epidermiszellen wie 1 b, stark verdickt und getüpfelt. Unter der Epidermis liegt eine Schicht, welche durch mehrere Lagen sehr gestreckter, stark und dicht verdickter, jedoch in der Richtung senkrecht zur Fruchtoberfläche sehr flach zusammengedrückter Faserzellen gebildet wird. Die Zellen der obersten dieser Lagen haben die mittlere Breite und Länge, 2, die der Mittellagen sind schmäler und meist noch gestreckter wie 2 a, die letzten Lagen sind mehr parenchymatisch mit breiteren und wenig zugespitzten Enden (2 b).

Auf diese Schicht folgt ein ausgebildetes System von langen Schläuchen, von denen die quer zur Axe des Kornes liegenden die Querzellen anderer Gramineenfrüchte zu ersetzen scheinen (3 und 4). Wahrscheinlich sind diese Schläuche noch Derivate der innersten Zellen der Fruchtknotenwand, und die Samenhaut ist wohl soweit zerstört, dass ihre Auffindung nicht mehr gelingt. Auf die Schläuche

folgt eine Lage von Kleberzellen (4). Die Stärkezellen des Endosperms haben etwas gefärbte und verhältnissmässig dicke Wände, in die das Stärkemehl (5) dicht eingeschichtet ist. Der Querschnitt (6) zeigt die den Kleberzellen nächsten Stärkezellen (c), welche meist noch sehr viel Kleber enthalten und deshalb dunkler als die Zellen des Centrums erscheinen.

Anfertigung der Präparate.

Wendet man möglichst frische, ungetrocknete Früchte an, so zieht sich die Rinde oft mit, oft ohne die Kleberzellen sehr leicht ab, sonst muss man die Körner längere Zeit mit Wasser maceriren.

Die abgezogene Rinde weicht man zur Gewinnung der Epidermis in Kalilauge und sucht dann die hinter ihr liegenden Schichten wegzuschaben. Macerirt man mit Schulze'schem Gemische ein Stückchen Rinde, so erhält man die Faserzellen und die Epidermiszellen leicht isolirt. Hat man ein Stückchen Rinde ohne Kleberzellen abgelöst, so sitzen die Schläuche dann entweder auf letzteren oder auf der Haut und lassen sich von beiden Theilen leicht mit Hülfe einer Starnadel und etwas Wasser abschaben. Die Kleberzellenschicht löst sich ebenfalls sehr leicht von Korn und Rinde.

Für die Auffindung des Buchweizenmehles im Pfeffer kommt nun zuerst die Stärke in Betracht. Die Buchweizenstärke ist grösser als die des Pfeffers und fällt dadurch sofort auf. Aber gerade diese Stärke ist es, welche leicht irre führt, wenn es sich darum handelt, zu entscheiden, womit die Verfälschung vorgenommen ist. Reisstärke, Haferstärke und auch Maisstärke sieht ihr ähnlich, und da es Buchweizenfrüchte mit grösseren Stärkekörnern als die auf unserer Tafel gezeichneten und auch Mais mit relativ kleinen Körnern giebt, so kann die Stärke allein nie zur sicheren Constatirung des Verfälschungsmittels dienen. Als sehr brauchbares Erkennungsmittel des Buchweizenmehles können aber die in Fig. 8 abgebildeten Elemente benutzt werden, welche wohl in keinem zur Verfälschung von Gewürzen angewandten Buchweizenmehle fehlen werden, und welche sehr auffällig sind. Von den Elementen, welche in Fig. 1 u. 2 von der Maisfrucht dargestellt sind, unterscheiden sie sich leicht durch die starke Wellung der Wände und durch die Tüpfelung. Auch von allen Elementen des Pfeffers sind sie hinreichend leicht zu unterscheiden.

Mittheilungen aus dem chemisch-pharmaceutischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.

Die Darstellung von arsenfreiem Schwefelwasserstoff für gerichtlich-chemische Untersuchungen.

Von Robert Otto und Wilhelm Reuss.

Bis vor gar nicht sehr langer Zeit hielt man es bekannter Maassen für völlig unbedenklich, das Schwefelwasserstoffgas bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen aus rohen und in der Regel arsenhaltigen Materialien, dem gewöhnlichen Schwefeleisen des Handels und roher Salzsäure oder Schwefelsäure, zu entwickeln, offenbar, weil man den Uebergang des Arsens aus jenen in das, wenn nur sorgfältig durch Wasser gewaschene Gas nicht für möglich erachtete. Dem entsprechend findet sich, unseres Wissens, in keinem der älteren Werke über Ermittelung von Giften ein bestimmt ausgesprochener Hinweis darauf, dass dem aus arsenhaltigen Materialien erzeugten Schwefelwasserstoff Arsenwasserstoff beigemengt sein könne, wie denn auch überall auf die grossen Bedenken, die der Verwendung eines solchen Gases für forensische Untersuchungen entgegenstehen, nicht oder wenigstens nicht mit dem nöthigen Nachdruck aufmerksam gemacht wurde. Das häufige Auffinden geringer Mengen von Arsen bei Uebungsanalysen in arsenfreien Objekten von Seiten der Praktikanten seines Laboratoriums veranlasste J. Otto schon im Jahre 1869 die Quelle desselben aufsuchen zu lassen, und so fand W. Kubel, dass diese in dem Arsengehalte der Materialien liege, die zur Entwickelung des Schwefelwasserstoffs benutzt wurden, welcher seinerseits zur eventuellen Ausfällung der Metalle aus der sauren, durch „Zerstörung“ der Objekte mittelst Kaliumchlorat und Salzsäure erhaltenen Flüssigkeit diente. Als gewöhnliches, aus den Hütten von Oker a/H. bezogenes Schwefeleisen durch reine, arsenfreie Schwefelsäure oder Salzsäure zersetzt, das sich entwickelnde und durch Wasser gewaschene Gas in Salpetersäure eingeleitet wurde, ergab sich stets eine Flüssigkeit, deren Verdampfungsrückstand im Marsh'schen Apparate schwache Arsenspiegel lieferte, und weit stärkere Spiegel resultirten aus dem mittelst desselben Schwefeleisens, aber unter Verwendung von arsenhaltigen Säuren erzeugten Gase.

Kubel, der leider seine Beobachtungen der Oeffentlichkeit nicht übergab, nahm an, dass dem aus arsenhaltigen Materialien — arsenhaltigem Schwefeleisen und rohen, wie auch reinen Säuren — entstehenden Schwefelwasserstoff Arsenwasserstoff beigemengt sei. In Uebereinstimmung mit den Kubel'schen Wahrnehmungen fand dann 1871 J. Myers bei Gelegenheit seiner Untersuchung: „Ueber die Zersetzungstemperatur des Schwefelwasserstoffgases“,[1] dass Arsenwasserstoff und Schwefelwasserstoff sehr wohl bei gewöhnlicher Temperatur neben einander bestehen können, erst „wenn die Temperatur erhöht wird, z. B. zur Siedetemperatur des Quecksilbers“ gemäss der Gleichung:

$$2\,H^3As + 3\,H^2S = As^2S^3 + 12\,H$$

auf einander einwirken, machte ferner in einer besonderen, an jene Abhandlung sich anlehnenden Notiz[2] darauf aufmerksam, dass dem aus arsenhaltigen Materialien dargestellten Schwefelwasserstoff Arsenwasserstoff beigemengt sei und wies zuerst ganz entschieden auf die Bedeutung dieser Thatsache für die gerichtliche Chemie hin.

Die Kubel'schen, von Myers bestätigten Beobachtungen sind für den Einen von uns nicht nur Veranlassung gewesen, wiederholt und in möglichst nachdrücklicher Weise, zuerst in der 5. von ihm bearbeiteten, 1875 erschienenen Auflage von J. Otto's Anleitung zur Ausmittelung der Gifte etc. und später, 1879, in einer besonderen kleinen Abhandlung in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft[3] der Anwendung arsenfreier Materialien bei Darstellung des Schwefelwasserstoffs für forensische Untersuchungen das Wort zu reden und ausführlich zu erörtern, auf welchem Wege sich die bei der „Zerstörung“ der Objecte erhaltene Flüssigkeit Arsen aus dem arsenhaltigen Schwefelwasserstoffgase aneignen könne, sondern auch der Frage nach der Entstehung des Arsenwasserstoffs unter den obwaltenden Bedingungen näher zu treten. Abgesehen davon, dass begreiflich schon an sich die Verwendung eines arsenhaltigen Gases bei derartigen Untersuchungen als unstatthaft bezeichnet werden darf, ergiebt sich aus der Beschaffenheit, welche die mit dem Gase

1) Annalen der Chemie und Pharmacie. Bd. 159. S. 124.

2) Ueber arsenhaltiges Schwefelwasserstoffgas. Ebendaselbst. Bd. 159. S. 127.

3) R. Otto: Ueber Darstellung von Schwefelwasserstoff bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen. Jahrgang 12. S. 215.

zu behandelnde, bei der „Zerstörung" erhaltene Flüssigkeit haben kann, dass diese unter Umständen und selbst wenn ihre Temperatur weit unterhalb derjenigen liegt, wo sich Schwefelwasserstoff und Arsenwasserstoff zu freien Wasserstoff und Schwefelarsen umsetzen, Arsen zu fixiren geeignet sein wird. Dieses kann z. B. der Fall sein, wenn sie noch freies Chlor, oder Oxyde desselben, oder andere auf Arsenwasserstoff oxydirend wirkende, reducirbare Stoffe z. B. Kupferchlorid, Eisenchlorid, Antimonchlorid, vielleicht auch der Reduction fähige, organische Producte der Einwirkung von Salzsäure und Kaliumchlorat auf die Objecte enthält.

In allen solchen Fällen ist wenigstens die Unmöglichkeit der Entstehung eines arsenhaltigen Niederschlages in jener Flüssigkeit nicht zu behaupten, wenn nicht, mehr als das, die Fixirung von Arsen aus dem Arsenwasserstoff des Schwefelwasserstoffs durch die Flüssigkeit als sehr wahrscheinlich zu bezeichnen. Die Bildung des Arsenwasserstoffs anlangend, so wurde gezeigt, dass dieser nicht nur als ein Product der Einwirkung des Wasserstoffs, der sich bei dem regelmässigen Gehalte des Schwefeleisens an metallischem (ungeschwefeltem) Eisen stets neben Schwefelwasserstoff bildet, auf das in der Entwicklungs-Flüssigkeit aus den Arsenverbindungen der Säuren entstandene Schwefelarsen, welches in feinzertheiltem Zustande ausnehmend leicht durch nascirenden Wasserstoff nach Gleichung:

$$As^2S^3 + 12H = 2H^3As + 3H^2S$$

zu Arsenwasserstoff reducirt wird, angesprochen werden dürfe, sondern dass auch der Arsengehalt des Schwefeleisens dabei concurrire, weil nämlich, wie oben schon erwähnt wurde, auch mittelst arsenfreier Säuren aus gewöhnlichem Schwefeleisen ein arsenhaltiges Gas resultirt. Da compaktes Schwefelarsen — und in diesem Zustande kann doch wohl nur diese Verbindung in dem Schwefeleisen enthalten sein — durch nascirenden Wasserstoff nicht in Arsenwasserstoff verwandelt wird, wie besondere Versuche lehrten, so kann diese Verbindung unmöglich direkt, d. h. auf dem Wege der Reduction mittelst Wasserstoff, in Arsenwasserstoff übergeführt werden, vielmehr muss man annehmen, dass zuvor die Säure darauf lösend einwirke, die Salzsäure z. B. sie in Arsenchlorür überführe,[1]

1) Schwefelarsen ist NB. in Säuren nicht absolut unlöslich. So lässt sich eine Salzsäure von dem specifischen Gewichte 1,12 durch Schwefelwasserstoff nicht völlig desarseniren.

dass hieraus dann fein zertheiltes Schwefelarsen und aus diesem endlich (durch die Einwirkung des Wasserstoffs) Arsenwasserstoff entstehe, wenn man nicht eine directe Ueberführung des Arsenchlorürs in letzteren annehmen will. Es ist aber auch möglich, dass in dem Schwefeleisen Arseneisen vorkommt und dass dieses auf dem einen oder dem anderen Wege — direct oder indirect — Arsenwasserstoff bildet.

In richtiger Würdigung der in Vorstehendem kurz entwickelten Thatsachen und Erwägungen warnen die meisten der neueren toxikologischen Werke mehr oder weniger intensiv vor der Verwendung arsenhaltiger Materialien zur Darstellung von Schwefelwasserstoff. Wenn auch R. Fresenius in der letzten, 1874 vollendeten Auflage seiner „Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse“, in dem Capitel, welches von der Auffindung anorganischer Gifte in Speisen, Leichnamen u. s. w. in gerichtlich-chemischen Fällen handelt, sich darauf beschränkt, zu sagen, dass zu einer solchen Untersuchung nur Gefässe und Reagentien anzuwenden seien, von denen man in Folge sorgfältigster Auswahl und Prüfung überzeugt sein könne, dass sie frei von Arsen, wie überhaupt von schweren Metallen und anderen Verunreinigungen seien, so scheint mir doch aus Bemerkungen von ihm sehr nahe stehenden Mitarbeitern an seiner „Zeitschrift für analytische Chemie“ ziemlich unzweifelhaft entnommen werden zu können, dass er zu jenen Reagentien auch den Schwefelwasserstoff rechne. So äussert H. Fresenius zu einem Vorschlage von Méhu, das Schwefeleisen durch Zusammenschmelzen von Pyrit und Eisen darzustellen, im 16. Bande jener Zeitschrift auf Seite 229: Ich verfehle nicht darauf aufmerksam zu machen, dass dem Schwefelwasserstoffgase, welches aus nach Méhu's Vorschlag bereitetem Schwefeleisen gewonnen wird, Arsen- und Antimonwasserstoff beigemengt sein kann, wenn der verwandte Pyrit Arsen oder Antimon enthält. Es verdient dieses Beachtung namentlich hinsichtlich gerichtlicher Untersuchungen. Ebenso bemerkt H. Fresenius im Eingange eines kurzen Referates über die oben erwähnte Abhandlung des Einen von uns über Darstellung von Schwefelwasserstoff etc., welches sich im 19. Bande der erwähnten Zeitschrift auf Seite 256 findet, nachdem er zuvor gesagt hat, dass nirgends mehr als bei forensischen Untersuchungen die Reinheit der Reagentien mit der skrupulösesten Sorgfalt zu überwachen sei: „Namentlich bei der Bereitung des Schwefelwasserstoffs

kann man nicht vorsichtig genug sein, da demselben, wenn er aus arsenhaltigen Materialien entwickelt wird, Arsenwasserstoff beigemengt sein kann.“ [1]

Auch Dragendorff betont in der 1876 erschienenen 2. Aufl. seines bekannten, unübertroffenen Werkes: „Die gerichtlich-chemische Ermittelung der Gifte“ u. s. w. auf Seite 15, wo es sich, in der Einleitung, um die Darstellung des Schwefelwasserstoffs handelt, unter Hinweis auf die mehrfach erwähnten Arbeiten von Myers, dass dazu keine arsenhaltige Schwefelsäure benutzt werden dürfe, weil solche das Gas arsenhaltig mache, und dass auch das Schwefeleisen aus arsenfreien Materialien hergestellt sein müsse, [2] und nicht minder warnt Classen, welcher im Jahr 1881 eine zweite Auflage von Sonnenschein's „Handbuch der gerichtlichen Chemie“ neu bearbeitet hat, auf Seite 132 (Anm. 1), vor der Verwendung von käuflichem Schwefeleisen zur Darstellung von Schwefelwasserstoff „seiner Unreinheit wegen.“ Duflos hingegen empfiehlt in seinem 1873 erschienenen „Handbuche der angewandten gerichtlich-chemischen Analyse der chemischen Gifte“ auf S. 273, wo es sich um die Darstellung des Gases handelt, nur, dasselbe zu waschen, indem er hinzufügt, dass „das unter Anwendung von künstlichem Schwefeleisen und

1) Wie nachtheilig in dieser Hinsicht arsenhaltige Säuren wirken, — so fährt H. Fresenius fort — hat unter Andern auch Myers gezeigt. „Dass aber auch ein Arsengehalt des Schwefeleisens Beachtung verdient, darauf habe ich aufmerksam gemacht, als ich in dieser Zeitschrift Bd. 16, S. 230 über Méhus Vorschlag berichtete, das Schwefeleisen zur Schwefelwasserstoffentwicklung durch Zusammenschmelzen von Pyrit und Eisen darzustellen.“ — Hierzu bemerkt der Eine von uns, ohne aber bei der Geringfügigkeit des Anlasses einen Prioritätsstreit provociren zu wollen, dass er bereits im Jahre 1875 — also, da der 16. Bd. der Zeitschrift für analytische Chemie i. J. 1877 erschienen ist, 2 Jahre früher, in der 5. von ihm bearbeiteten Auflage von J. Otto's Anleitung zur Ausmittelung der Gifte u. s. w. auf Seite 104 in Anm. 1 und zwar unter Hinweis auf bestimmte Versuche (die weiter oben in dieser Abhandlung schon kurz erwähnt wurden) es bestimmt ausgesprochen hat, dass auch das Arsen des Schwefeleisens zur Bildung von Arsenwasserstoff unter den in Rede stehenden Bedingungen beitragen könne.

2) Nach einer brieflichen Mittheilung an den Einen von uns benutzte Dragendorff zur Darstellung des Schwefeleisens gewaschene Schwefelblumen und reinstes Schmiedeeisen, und zur Zersetzung des Schwefelmetalls die ersten Antheile der Rectification der Schwefelsäure, welche allerdings Oxyde des Stickstoffs enthalten, aber frei von Arsen sind.

arsenfreier verdünnter Schwefelsäure gewonnene Gas mehrentheils freien Wasserstoff beigemengt enthielte, während Schwefelantimon und arsenfreie Salzsäure wasserstoffgasfreies Schwefelwasserstoffgas lieferen", ohne aber für die Verwendung arsenfreier Säuren ein Motiv anzugeben.

Was nun die Gewinnung eines allen Anforderungen genügenden Schwefelwasserstoffs für gerichtlich-chemische Untersuchungen anbelangt, so hat der Eine von uns schon vor geraumer Zeit empfohlen, dasselbe aus Schwefelcalcium, welches man sich ja leicht durch Glühen von Gyps mit Kohle darstellen kann, mittelst reiner (arsenfreier) Säuren zu entwickeln. Darf man auch wohl annehmen, dass dieses Material selbst bei der Zersetzung durch arsenhaltige Säuren, welche die Verunreinigung doch wohl nur in Form von arseniger Säure oder Chlorarsen enthalten können, ein arsenfreies Gas liefere,[1] — man brauchte dasselbe nur sorgfältig, mit Wasser zu waschen — so scheint es trotzdem geboten, aus Gründen, die aus der Tragweite forensischer Untersuchungen hervorgehen, wobei eine Preisdifferenz nicht bestimmend sein darf, sich zu dem Zwecke arsenfreier Säuren zu bedienen. Auf diesem Wege hat schon vor langen Jahren, vor dem Bekanntwerden der Myers'schen Arbeiten, Apotheker Dr. Grote, veranlasst durch die im Laboratorium von J. Otto gemachten oben erwähnten Erfahrungen, bei seinen forensischen Untersuchungen ein völlig arsenfreies Gas dargestellt. Um möglichst bequem einen ruhigen Strom desselben zu erhalten, giebt man das Schwefelcalcium in grossen Stücken in eine Woulf'sche Flasche, übergiesst es mit wenig Wasser, und lässt die Salzsäure (etwa 25procentige) mittelst eines Hahntrichterrohrs langsam (tropfenweise) hinzufliessen. Mohr schlägt in seiner 1874 erschienenen „Chemischen Toxikologie für gerichtliche Untersuchungen" vor, das Gas aus Schwefelbaryum zu entwickeln. Ihm scheint es dabei mehr auf die Gewinnung eines von Wasserstoff freien, als eines überhaupt reinen Schwefelwasserstoffs anzukommen, wenigstens hebt er nicht besonders hervor, dass das aus Schwefelbaryum mittelst Salzsäure sich ergebende Gas auch frei von Arsenwasserstoff sei und nimmt auch keine Notiz von den damals

---

1) Da bei Einwirkung der Säure auf Schwefelcalcium sich kein Wasserstoff entwickelt, so kann begreiflich auch das aus den Arsenverbindungen der Säure in der Entwicklungsflüssigkeit etwa entstehende Schwefelarsen nicht zu Arsenwasserstoff reducirt werden.

schon erschienenen Myers'schen Arbeiten. Beiläufig sei darauf aufmerksam gemacht, dass Schwefelwasserstoff, welcher Wasserstoff enthält, begreiflich nicht so leicht von Flüssigkeiten aufgenommen wird, als das davon freie Gas. Analog dem Schwefelcalcium lässt sich das Schwefelbaryum durch Glühen von fein zertheiltem Schwerspath mit Kohle gewinnen. Man erhält ein solches Präparat, welches sich zu dem Zwecke recht wohl eignet, aus der bekannten Kunheim'schen Fabrik in Berlin,[1] worauf uns gütigst Herr Dr. Bischoff aufmerksam gemacht hat.

Das von dort bezogene Material stellt eine schwarze bis grauschwarze, lockere, mit weissen Partikelchen durchsetzte, gröbliche Masse dar, welche allerdings nicht gerade reich an Schwefelbaryum ist. Aus 1 Kilo derselben, worin überhaupt beiläufig 38 Procent von in Salzsäure löslichen Stoffen enthalten waren, liessen sich mittelst Salzsäure 60 g. = 40 Normal-Litern Schwefelwasserstoff entwickeln.

Wir haben uns durch einen besonderen Versuch davon überzeugt, dass der aus diesem Schwefelbaryum resultirende Schwefelwasserstoff frei von Arsen ist. Nachdem das Gas concentrirte Kalilauge passirt hatte, wurde es in Salpetersäure eingeleitet, die Säure eingedunstet und der Rückstand in dem Marsh'schen Apparate geprüft. Er erwies sich als vollkommen arsenfrei. Zu dem Versuche haben 30 g. = 20 Normal-Litern Schwefelwasserstoff gedient.

Auch Classen empfiehlt in seinem oben erwähntem Werke die Anwendung von Schwefelcalcium oder Schwefelbaryum zur Darstellung des in Rede stehenden Gases.

Vor Kurzem hat nun W. Lenz in der Zeitschrift für analytische Chemie[2] einen kleinen Aufsatz veröffentlicht, in welchem er, nach einem allgemein gehaltenen Hinweis auf die Gefahren, welche die Verwendung von arsenhaltigem Schwefeleisen für die Entwickelung von Schwefelwasserstoff bei gerichtlich-chemischen Analysen mit sich bringt, und nachdem er hervorgehoben hat, dass verschiedene, als „arsenfrei“ oder „absolut arsenfrei“ bezogene Sorten Schwefeleisen des Handels, mit arsenfreien Säuren, ein Schwefelwasserstoffgas geliefert

---

1) Zu dem billigen Preise von 3 ℳ pro 20 Kilo. Das Schwefelbaryum wird in der erwähnten Fabrik zur Darstellung von Rhodanbaryum benutzt. Bischoff bedient sich des Kunheim'schen Präparates ebenfalls bei gerichtlichen Untersuchungen.

2) 1883, Bd. 22, S. 393.

hätten, „welches nicht unbeträchtliche Mengen Arsen in das saure Untersuchungsobject überführte“,[1] die Behauptung aufgestellt, dass, wenn auch einem solchen, arsenhaltigen Gase durch Waschen mit Wasser keineswegs sein Arsengehalt entzogen werde, dies recht wohl gelänge, wenn man mit verdünnter Salzsäure wüsche.

„Ich wende, so sagt Lenz, bei meinen Versuchen ein System von 4 Waschflaschen an, welche im Viereck auf eine dicke Eisenplatte gestellt sind und während des Versuches auf 60—70° C. erhitzt werden. Am besten enthält jede der Waschflaschen ungefähr 20 C.C. Flüssigkeit. Die erste wird mit einer Mischung aus 1 Thl. officineller Salzsäure und 2 Thln. Wasser, die zweite mit einer solchen aus 1 Thl. Salzsäure und 4 Thln. Wasser, die dritte mit 1 Thl. Salzsäure und 8 Thln. Wasser, die vierte mit destillirtem Wasser beschickt —“ und weiter: „Das so gewaschene Schwefelwasserstoffgas konnte stundenlang in warme, verdünnte Salzsäure geleitet werden, ohne in derselben einen Niederschlag von Schwefelarsen zu veranlassen, während das aus denselben Materialien bereitete, aber nur mittelst einer oder zweier mit Wasser beschickten Waschflaschen gewaschene Schwefelwasserstoffgas schon nach halbstündigem Einleiten in dieselbe Salzsäure einen Niederschlag von nicht unbedeutendem Arsengehalte erzeugte.“ Das Waschwasser, so wird endlich noch in einer Anmerkung bemerkt, sei niemals gelb gewesen, habe also nicht das in neuester Zeit von Hans Schulze studirte colloidale Schwefelarsen enthalten können. Die einzige Form, worin sich das Arsen aus dem Entwicklungsgefässe habe verflüchtigen können, „schiene Arsenwasserstoff, der bekanntlich in Wasser sich wenig löse“, gewesen zu sein.

Wir waren der Ansicht, dass es in Anbetracht der Bedeutung, die diese Angaben nicht allein für die gerichtliche Chemie, sondern auch für die Frage der völligen Desarsenirung der Salzsäure, mittelst Schwefelwasserstoff, haben, angezeigt sei, dieselben durch eine Reihe von Controlversuchen auf ihre Richtigkeit zu prüfen, um sie event. auf den ihnen zukommenden Werth zurückzuführen, zumal wir nicht recht begreifen konnten, auf welche Weise sich Salzsäure

---

1) Nach privater Mittheilung an den Einen von uns hat auch Bischoff das Schwefeleisen des Handels, selbst wenn es als „absolut arsenfrei“ bezeichnet wurde, nie völlig arsenfrei gefunden. So z. B. das von dem kürzlich verstorbenen Dr. Lagrange in Berlin eigens für forensische Arbeiten gelieferte.

aus dem in Rede stehenden Gase Arsen anzueignen im Stande sein sollte, wie hierüber auch die Abhandlung von Lenz keinerlei Aufschluss gewährt, ja diese Frage nicht einmal streift. Gestehen wir es gleich hier, wir setzten von vornherein in die generelle Richtigkeit der Behauptung von Lenz gelinde Zweifel, die namentlich, wie oben bereits angedeutet wurde, daraus entsprangen, dass bislang noch nicht nachgewiesen wurde, dass der Arsenwasserstoff basische Eigenschaften, ähnlich wie Phosphorwasserstoff, zu äussern im Stande ist, aber auch daraus, dass Arsenwasserstoff und Schwefelwasserstoff (wie schon vor langer Zeit Kubel fand) durch bis auf 100° C. erhitztes Wasser geleitet werden können, ohne sich zu Schwefelarsen und Wasserstoff umzusetzen, und dass endlich, zugegeben, es fixirte Salzsäure aus dem in Rede stehenden Gase das Arsen, es sich dann nicht recht begreifen würde, wie das Arsen aus der Entwicklungsflüssigkeit in das Gas hineingelangen, weshalb es nicht schon von jener, die doch freie Salzsäure enthält, zurückgehalten werden sollte.

Zu dem Zwecke haben wir, sowohl genau als auch annähernd dem Vorgange von Lenz entsprechend, aus rohem, arsenhaltigem Schwefeleisen und aus roher, arsenhaltiger Salzsäure, welche mit Schwefelwasserstoff einen starken Niederschlag von Schwefelarsen gab, Schwefelwasserstoff in einem Kipp'schen Apparate in ruhigem Strome entwickelt, das Gas zunächst durch Wasser in einer Woulf'schen Flasche gewaschen, dann durch mehrere gleiche mit Salzsäure von verschiedener Concentration beschickte und im Wasserbade während der ganzen Versuchsdauer auf 60—70° C. erwärmte Flaschen, hierauf durch eine grosse Flasche mit kalter concentrirter Natronlauge, dann wieder durch eine mit Wasser beschickte nicht erwärmte Woulf'sche Flasche streichen und es endlich in etwa 10 C.C. reiner, arsenfreier Salpetersäure von dem specifischen Gewichte 1,185 eintreten lassen.[1]

Bei allen Versuchen blieb die Salzsäure in den Waschflaschen nicht nur vollkommen ungefärbt, sondern auch völlig klar und gab bei der Prüfung in dem Marsh'schen Apparate kein Arsen zu erkennen. Hierzu wurde die Säure verdünnt, mit einigen Körnchen Kaliumchlorat versetzt, um Schwefelwasserstoff und etwa vorhandenes Arsen (zu Arsensäure) zu oxydiren, dann im Wasserbade eingedun-

---

1) Der Verdampfungsrückstand von 50 g. dieser Säure erwies sich im Marsh'schen Apparate als völlig frei von Arsen.

stet, der salzsäurefreie Rückstand in Wasser aufgenommen und die so entstehende Lösung entweder unmittelbar oder nach dem Erwärmen mit etwas reiner, verdünnter Schwefelsäure, bis zur Verjagung der aus dem Chloride frei gemachten Salzsäure, in jenen Apparat gebracht. Dagegen war in der vorgelegten Salpetersäure regelmässig Arsen enthalten. Zur Nachweisung desselben diente wiederum der Marsh'sche Apparat. Selbstverständlich wurde nicht die Säure selbst geprüft, sondern der beim Verdunsten derselben im Wasserbade sich ergebende, von Salpetersäure freie Rückstand, nach der Aufnahme in Wasser. Dass die angegebene Methode selbst den Nachweis minimalster Mengen von Arsen in der Salzsäure gestattet, haben wir wiederholt constatirt. In dieser Beziehung wollen wir nur erwähnen, dass es uns noch möglich gewesen ist, in dem Verdunstungsrückstand von 2 Litern 25procentiger Salzsäure, denen wir nur $^1/_{10}$ Millig. arseniger Säure zugefügt hatten, mittelst der in Rede stehenden Methode, das Arsen, wenigstens einen erheblichen Bruchtheil desselben wiederzufinden!! Zwei Liter derselben Salzsäure auf gleiche Weise, aber ohne Arsenzusatz geprüft, erwiesen sich als frei von Arsen.

Es möge uns nun gestattet sein, über die einzelnen Versuche kurz zu berichten.

Versuch I. Die Menge des hindurchgezogenen Schwefelwasserstoffs (in diesem wie in allen anderen Versuchen aus der Gewichtszunahme der Natronlauge entnommen) betrug 25 g., entsprechend 17 Normal-Litern. Die drei vor der Natronlauge eingeschalteten Flaschen enthielten ppr. je 15 C. C. 8,5procentiger Salzsäure. Der Verdunstungsrückstand dieser gab nach vorhergehender Behandlung mit Schwefelsäure im Marsh'schen Apparate bei $^3/_4$stündiger Dauer des Versuches keinen Arsenspiegel. Der Rückstand der Verdunstung der Salpetersäure hingegen lieferte schon innerhalb einiger Minuten einen ungefähr $^1/_{10}$ Millig. arseniger Säure entsprechenden Spiegel (cf. die Abbildungen in Otto's Anleitung zur Ausmittelung der Gifte 5. Aufl. auf Seite 122).

Versuch II. Durchgegangenes Schwefelwasserstoffgas = 20 g. = 13,3 Normal-Litern. Im Uebrigen dieselben Versuchsbedingungen. Die Salzsäure erwies sich bei $^3/_4$stündiger Dauer des Marsh'schen Versuches als frei von Arsen, die Salpetersäure lieferte innerhalb einer Viertelstunde einen ungefähr auf $^1/_{10}$ Millig. arseniger Säure geschätzten Spiegel.

Versuch III. Schwefelwasserstoffgas 26 g. = 17,3 Normal-Litern. Versuchsbedingungen und Resultat wie bei II.

Versuch IV. Unter Anwendung von Salzsäure von dem specifischen Gewichte 1,10 entsprechend p. p. 20 Proc. Chlorwasserstoff. Von dieser Säure enthielt jede der 3 Flaschen 25 C.C. Durchgegangenes Gas 110 g. entsprechend 73,3 Normal-Litern! Der Verdampfungsrückstand der Salzsäure wurde ohne vorherige Ueberführung des Chlorkaliums in Sulfat geprüft. Kein Arsen bei $^1/_2$stündiger Dauer des Marsh'schen Versuches unter lebhaftester Wasserstoffentwicklung.

Versuch V. Unter Anwendung von 75 C.C. einer Salzsäure von dem specifischen Gewichte 1,10. Menge des durchgegangenen Gases 72 g. = 48 Normal-Litern. Salzsäure klar und farblos, nicht weiter geprüft. Salpetersäure enthielt reichliche Mengen von Arsen. Der in Wasser aufgenommene Verdampfungs-Rückstand derselben gab mit Chlorammon-Magnesium einen erheblichen Niederschlag von arsensaurem Ammon-Magnesium, welcher sich beim Uebergiessen mit einer Lösung von Silbernitrat rothbraun färbte.

Aus diesen Versuchen,[1] die wir noch um einige, bei welchen aber die Menge des durchgegangenen Gases nicht bestimmt wurde, vermehren könnten, ergiebt sich wohl zur Genüge, dass Salzsäure nicht im Stande ist, arsenhaltigen Schwefelwasserstoff zu desarseniren, und dass deshalb die Lenz'sche Methode der Reinigung des Gases als unbrauchbar bezeichnet werden muss. Da daran durchaus nicht gezweifelt werden kann, dass Lenz bei seinen Versuchen in der Salzsäure arsenhaltige Niederschläge erhalten hat — an einer Stelle seiner Abhandlung spricht geradezu von einem aus Schwefelarsen bestehenden Niederschlage,[2] er ausserdem ausdrücklich angiebt,

1) Bei dieser Gelegenheit glauben wir auch wahrgenommen zu haben, dass das aus einer gewissen Menge von Schwefeleisen entwickelte Gas anfangs reicher als später an Arsenwasserstoff ist. Wenn dann so ist, was übrigens nicht durch quantitative Versuche bewiesen wurde, so erklärt sich dieses vielleicht dadurch, dass zu Anfang der Entwicklung das Gas reich an nascirendem Wasserstoff ist, welcher auf das fein zertheilte — aus dem Arsen der Säure gebildete — Schwefelarsen unter Erzeugung von Arsenwasserstoff einwirkt, in späteren Stadien aber, nachdem das ungeschwefelte Eisen aus dem Schwefeleisen verschwunden ist, der Arsenwasserstoff sich im Wesentlichen nur noch aus den geringeren Arsenmengen des Materials bildet.

2) Nach einer gütigen brieflichen Mittheilung an den Einen von uns sollen die in der Salzsäure beobachteten Niederschläge gefärbt gewesen sein. In

dass er dieselben nach dem Fresenius-Babo'schen Verfahren auf Arsen geprüft hat — so wirft sich die Frage auf, wie ist es möglich, dass in seiner Salzsäure unter den unsrigen vollkommen oder nahezu gleichen Versuchsbedingungen arsenhaltige Niederschläge entstehen konnten? Wir vermuthen — eine bestimmte Antwort wagen wir nicht zu geben, sie kann überhaupt bei Lage der Sache wohl nicht gegeben werden, — dass die Säure nicht rein gewesen ist, Körper enthalten hat, welche Arsenwasserstoff zu fixiren geeignet sind. Sollte die Salzsäure etwa Chlor enthalten haben? Wir bemerken hier ausdrücklich, dass die Säure, welche zu unseren Versuchen diente, davon völlig frei war (sie reagirte nicht im Geringsten auf Jodzinkstärkelösung), dass sie überhaupt, ausser durch Blutlaugensalz kaum erkennbaren Spuren von Eisen, keine fremdartigen Körper enthielt. Durch die Annahme eines Chlorgehaltes in der Lenz'schen Säure würde sich wenigstens bis zu einem gewissen Grade die Entstehung der arsenhaltigen Niederschläge deuten lassen. Unaufgeklärt bliebe aber dann immer noch, wie das Desarsenirungsvermögen der Salzsäure Stunden hindurch sich gleich bleiben konnte, da doch wohl angenommen werden darf, dass die geringe Menge Chlor, die etwa in der Salzsäure enthalten gewesen ist, schon nach kurzer Zeit durch den Schwefelwasserstoff in Salzsäure hätte übergeführt werden müssen. Dass übrigens die bei *unseren* Versuchen in Betracht kommende Verbindung Arsenwasserstoff war, haben wir besonders constatiren zu sollen geglaubt, namentlich auch deshalb, weil Lenz bei seinen Versuchen den experimentellen Beweis dafür nicht erbracht hat. Wir wuschen zu dem Zwecke das rohe Schwefelwasserstoffgas zunächst in 3 Flaschen mit warmer Salzsäure von dem specifischen Gewichte 1,10, leiteten es dann durch 2 mit Natronlauge beschickte Flaschen und liessen es

---

der ersten Waschflasche erhielt Lenz stets einen schmutzig bräunlichen, in den beiden weiteren Flaschen, besonders in der letzten, rein gelbe Niederschläge, welch' letztere in Ammoniak fast völlig löslich waren, im Fresenius-Babo'schen Apparate, unter Beobachtung der nöthigen Vorsichtsmaassregeln, (vergl. W. Fresenius: Der Arsengehalt des Glases als eine Fehlerquelle bei der Nachweisung von Arsen. Zeitschr. f. analyt. Chem. Bd. 22, S. 397) geprüft starke Arsenspiegel gaben und deshalb „sicher" für Schwefelarsen gehalten wurden. Der Inhalt der ersten Waschflasche sei stets dunkler, mitunter auch röthlich erschienen und Lenz hält es nicht für unmöglich, dass hier starrer Arsenwasserstoff ihm vorgelegen habe.

endlich in eine Lösung von Silbernitrat in dem gleichen Gewichte Wasser eintreten. Es färbte sich diese bald gelb, unzweifelhaft in Folge der Bildung der neuerdings von Th. Poleck und K. Thümmel [1] studirten Doppelverbindung aus Arsensilber und salpetersaurem Silber, nahm saure Reaction an und schied auf Zusatz von Wasser schwarzes metallisches Silber ab: das saure Filtrat enthielt freie Salpetersäure und arsenige Säure; es gab dem entsprechend, mit Ammoniak vorsichtig neutralisirt, einen gelben Niederschlag von Silberarsenit. Als in das Gas, welches aus der letzten der Natronlauge enthaltenden Flaschen entwich, ein mit einem Tropfen einer Silbernitratlösung (1 = 2) betupfter Papierstreifen hineingebracht wurde, entstand ebenmässig alsbald der die Gegenwart von Arsenwasserstoff anzeigende gelbe, schwarz umrandete Fleck.

Falls aber Lenz sich einer reinen Salzsäure bedient haben sollte, bliebe zur Hebung der Widersprüche zwischen seinen und unseren Versuchsresultaten noch die, allerdings nur mit der Prätension geringer Wahrscheinlichkeit auftretende Annahme, dass in seinem Schwefelwasserstoffgase nicht Arsenwasserstoff, sondern eine andere flüchtige Arsenverbindung enthalten gewesen wäre, die sich dadurch von jener unterschied, dass sie von erwärmter Salzsäure, bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff (als Schwefelarsen?) zurückgehalten wird. Dann wäre aber immerhin der Methode der Vorwurf zu machen, welcher sie aus der Reihe der für forensische Zwecke tauglichen verbannen muss, dass sie des durchaus erforderlichen Grades allgemeiner Anwendbarkeit und Unfehlbarkeit entbehrt. Angesichts von diesem Allem können wir nur dringend rathen, es zunächst beim Alten zu lassen, d. h. bei forensischen Arbeiten das Schwefelwasserstoffgas aus Schwefelcalcium oder Schwefelbaryum, mittelst reiner, arsenfreier Salzsäure, zu entwickeln.

Endlich haben wir noch eine Versuchsreihe angestellt, um zu entscheiden, ob vielleicht durch mässig (auf 60—70°) erwärmte und verdünnte Schwefelsäure (1 = 5) sich Schwefelwasserstoff von Arsen befreien lässt. Die Versuche, welche analog den besprochenen angestellt wurden, haben ergeben, dass sich Arsenwasserstoff auch durch Schwefelsäure nicht zurückhalten lässt. Folgendes sind die näheren Daten in Betreff dieser Versuche.

---

1) Ueber einige neue Silberverbindungen, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Jahrgang 16, S. 2435.

Versuch I. Menge des hindurchgegangenen Schwefelwasserstoffs = 60 g. = 40,0 Normal-Litern.

Die farblos und klar gebliebene Schwefelsäure, wovon in jeder der 3 Flaschen 25 C.C. enthalten waren, gab nach Zusatz von etwas Salpetersäure — zur Oxydation des Schwefelwasserstoffs und des etwa vorhandenen Arsens — im Wasserbade bis zur Verjagung der letzteren erwärmt, im Marsh'schen Apparate innerhalb $^3/_4$ Stunden nicht den geringsten Spiegel, wogegen der Verdunstungsrückstand der am Ende des Apparates vorgelegten Salpetersäure schon nach 5 Minuten einen starken etwa 1 Milligramm arseniger Säure entsprechenden Arsenspiegel lieferte.

Versuch II. Menge des Schwefelwasserstoffs 85 g. = 56,7 Normal-Litern. Schwefelsäure klar und farblos und frei von Arsen (bei $^1/_2$stündiger Dauer des Marsh'schen Versuches unter lebhaftem Gange der Gasentwicklung); Salpetersäure lieferte nach kurzer Zeit einen wiederum auf ungefähr 1 Milligramm arseniger Säure geschätzten Spiegel.

Bei den letzten beiden Versuchen bedienten wir uns derselben Sorte Schwefeleisen und Salzsäure als bei den anderen, wo die desarsenirende Wirkung der Salzsäure erprobt werden sollte.

Bevor wir diese Abhandlung schliessen, wollen wir noch darauf aufmerksam machen, das die Frage, ob Salzsäure aus arsenwasserstoffhaltigem Schwefelwasserstoff Arsen aufnimmt oder nicht, auch für die Frage der Desarsenirung von Salzsäure mittelst Schwefelwasserstoff von einigem Belang ist. Eignet sich die Säure aus solchem Gase Arsen an und zwar in einer nicht völlig unlöslichen Form, so wird man begreiflich mittelst arsenhaltigen Schwefelwasserstoffgases aus Salzsäure das etwa darin enthaltene Arsen nicht nur nicht entfernen, sondern dieselbe noch mehr damit verunreinigen. Bei einer anderen Gelegenheit wird hierauf näher eingegangen werden können. Es ist zu bedauern, dass Lenz nicht experimentell festgestellt hat, ob die bei seinen Versuchen resultirende Salzsäure, nach Entfernung des arsenhaltigen Niederschlages — durch Filtration — noch Arsen enthielt.

Ueber den Nachweis von Kalk und Schwefelsäure in Citronensäure und Weinsäure.

Von Robert Otto.

Bei Gelegenheit der Bearbeitung der Artikel Acidum citricum und Acidum tartaricum für die Ed. alt. der Pharmacopoea Germanica habe ich einige, wie ich glaube, neue Beobachtungen gemacht, welche sich auf den Nachweis von Kalk und Schwefelsäure in jenen Säuren, bei Abwesenheit, sowie bei Gegenwart von Ammonsalzen, beziehen, über die, da sie wohl auch für weitere Kreise nicht ganz ohne Interesse sein dürften, an dieser Stelle, allerdings einigermaassen verspätet, berichtet werden soll.

Um zunächst zu entscheiden, ob und eventuell in wie weit die Gegenwart von Ammonsalzen auf den Nachweis von Kalk in den in Rede stehenden Säuren von Einfluss ist, wurden gleich starke Lösungen derselben nach Zusatz der gleichen Menge von oxalsaurem Ammon mit verschiedenen Mengen Gypslösung versetzt und die dabei eintretenden Erscheinungen beobachtet. Die genaueren Versuchsbedingungen und die Versuchsresultate ergeben sich aus folgenden Tabellen.

I. Citronensäure. 1 g. in 10 g. H^2O gelöst mit 1 C.C. Ammonoxalatlösung (1 = 20) vermischt.

Nach Zusatz von 1 C.C. Gypswasser kurze Zeit klar.
- - - 2 C.C. - desgl.
- - - 5 C.C. - in derselben Zeit deutl. getrübt.

Ia. Citronensäure. 1 g. in 10 g. H^2O gelöst, Lösung annähernd mit Ammoniakflüssigkeit (p. s. 0,96) neutralisirt, dann mit 1 C.C. Ammonoxalatlösung (1 = 20) vermischt.

Nach Zusatz von 5 C.C. Gypswasser nach 15 Minuten noch vollkommen klar.
- - - 10 C.C. - desgl.
- - - 20 C.C. - desgl.

II. Weinsäure. 1 g. in 10 g. H^2O gelöst mit 1 C.C. Ammonoxalatlösung (1 = 20) vermischt.

Nach Zusatz von 1 C.C. Gypswasser nach 15 Min. vollkommen klar.
- - - 5 C.C. - - 5 - desgl.
- - - 8 C.C. - - 5 - vollkommen klar.
- - - 10 C.C. - - 5 - schwach getrübt.

IIa. Weinsäure. 1 g. in 10 g. H^2O gelöst, Lösung annähernd mit Ammoniakflüssigkeit (p. s. 0,96) neutralisirt, dann mit 1 C.C. Ammonoxalatlösung (1 = 20) vermischt.

Nach Zusatz von	4	C.C.	Gypswasser nach	5	Min.	vollkommen klar.
- - -	8	-	- -	5	-	deutlich getrübt.
- - -	10	-	- -	5	-	wolkig getrübt.

Hieraus ergiebt sich, dass der Nachweis von Kalk mittelst Oxalsäure in der Citronensäure durch die Gegenwart von Ammonsalzen beeinträchtigt wird, während umgekehrt diese Salze die Erkennung von Kalk in der Weinsäure durch das genannte Reagens in geringem Grade befördern.

Was nun ferner den Nachweis von Schwefelsäure in der Citronensäure und Weinsäure durch Baryumnitrat anlangt, so haben die betreffenden Versuche, deren Bedingungen sich aus den folgenden Tabellen ergeben, den Beweis geliefert, dass derselbe viel schärfer in saurer, wie in annähernd mit Ammoniak neutralisirter Lösung, bei beiden Säuren, geführt werden kann.

I. Citronensäure. 1 Thl. in 10 Thln. Wasser gelöst. Je 12 C.C. der Lösung mit 1 C.C. Baryumnitratlösung (1 = 20) vermischt.

	Bezugsquelle	a) Saure Lösung	b) Annähernd mit Ammoniakflüssigkeit (0,96 p. s.) neutralisirte Lösung
1.	Buschmann	schwach opalisirend	ganz klar bleibend
2.	Grote	deutlich getrübt	desgl.
3.	Sichler	zwischen 1 u. 2.	desgl.
		bei gleicher Beobachtungszeit.	

II. Weinsäure. 1 Thl. in 10 Thln. Wasser gelöst.

5 C.C. der sauren Lösung gaben nach dem Vermischen mit 1 C.C. $^1/_{100}$ Normalschwefelsäure auf Zusatz von 1 C.C. Baryumnitratlösung **sofort** eine sehr starke Trübung.

5 C.C. der annähernd mit Ammoniakflüssigkeit (0,96. p. s.) neutralisirten Lösung erlitten, **selbst nach dem Vermischen mit 10 C.C. $^1/_{100}$ Normalschwefelsäure** durch 1 C.C. Baryumnitratlösung **innerhalb von 6 Stunden** noch **keine Trübung.**

B. Monatsbericht.

Das Ichthyol, über welches im Archiv Band 221, S. 532 bereits kurz berichtet wurde, hat inzwischen durch E. Baumann und C. Schotten (Monatsh. f. pract. Dermatol.) nähere Untersuchung erfahren.

Das aus dem bei Seefeld in Tyrol vorkommenden bituminösen Mineral durch Destillation erhaltene Product stellt ein vollkommen durchsichtiges, braungelbes Oel dar vom spec. Gew. 0,865, welches zwischen 100 und 255 C. siedet. Die verschiedenen Fractionen besitzen einen merkaptanähnlichen und zugleich einen an Petroleumkohlenwasserstoffe erinnernden Geruch. Verdünnte Säuren entziehen dem Oel eine geringe Menge stickstoffhaltiger Basen, die den Geruch nach Dippel'schem Oel zeigen. Es findet sich auch eine geringe Menge organischer Säuren, während Phenole nicht darin enthalten sind. Das Oel emanirt Dämpfe, welche concentrirte Schwefelsäure violett bis blau färben. Die Dämpfe der rauchenden Salpetersäure färben das Oel schön roth. Der Elementaranalyse zufolge enthält das Oel 77,25 (77,94) Proc. Kohlenstoff, 10,52 (10,48) Proc. Wasserstoff, 10,72 Proc. Schwefel und 1,10 Proc. Stickstoff. — Alkoholisches Kali entzieht dem Oel beim Kochen keinen Schwefel, eben so wenig Natriumamalgam.

Die Darstellung des Ichthyols aus dem beschriebenen Oele geschieht, wie früher schon beschrieben, durch Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure und nachheriges Neutralisiren mit Natron.

Das Ichthyol schwitzt beim Stehen allmählich noch Tropfen von Natriumsulfat aus. Es enthält noch unverändertes flüchtiges Oel, wodurch sein Geruch, der mit dem des Rohöls übereinstimmt, bedingt ist. Dieses Oel lässt sich durch Destillation im Dampfstrom entfernen, indessen erfährt dabei das Ichthyol selbst weitere Zersetzung, durch welche es in eine theerartige Masse übergeht. Ueber Schwefelsäure im Vacuum trocknet das Präparat zu einer braunschwarzen Masse aus, wobei zuerst Wasser, später die flüchtigen Oele und damit der Geruch entweichen.

Das Ichthyol löst sich in Wasser zu einer stark getrübten Flüssigkeit, aus der es durch Salze der Alkalien und Erdalkalien nach Art von Seifen ausgesalzen wird. Das unter der Luftpumpe getrocknete Ichthyol löst sich in Wasser zu einer braunen, fluorescirenden, fast völlig klaren Flüssigkeit. Stärkere Säuren fällen ein Harz, bestehend aus einer organischen Säure, die in Wasser leicht und völlig löslich ist und aus der Lösung schon durch verhältnissmässig

geringe Mengen von Mineralsäuren wieder abgeschieden wird; sie ist wie das Ichthyol selbst stickstofffrei.

Die Analysen, zu denen das über Schwefelsäure getrocknete Ichthyol, das Natriumsalz der erwähnten Säure, verwandt wurde, ergaben als einfachsten Ausdruck für die Zusammensetzung desselben die Formel $C^{28}H^{36}S^{3}Na^{2}O^{6}$ wonach die betreffende Säure zwei basisch sein müsste. Es scheint jedoch, dass das Ichthol ein Gemenge mehrerer Salze ist, in denen das Verhältniss von Schwefel (15,73 Proc.), Sauerstoff (15,73 Proc.) und Natrium (7,54 Proc.) übereinstimmt.

Der im Ichthyol vorhandene Schwefel scheint zum Theil als Sulfogruppe, zum Theil, nach Art des Merkaptanschwefels oder der organischen Sulfide, mit Kohlenstoff direct in Verbindung zu stehen. Bei der Behandlung des Oeles mit concentrirter Schwefelsäure, bei der das Ichthyol entsteht, tritt den Analysen zufolge eben so viel Schwefel neu ein, als das Oel an Schwefel zuvor schon enthielt. Beim Trocknen des Ichthyols findet eine Abnahme des Schwefelgehaltes nicht statt.

Da die Sulfosäuren als solche wenig oder gar keine Wirkung auf den thierischen Organismus ausüben, so hat die therapeutische Anwendung des Ichthyols insbesondere mit dem am Kohlenstoff gebundenen Schwefel zu rechnen. Durch die Einführung der Sulfogruppe in das schwefelhaltige Oel wird das letztere in eine in Wasser leicht lösliche, resorbirbare Verbindung übergeführt. Durch diesen Umstand unterscheidet sich das Ichthyol u. a. von den früher in der Therapie verwertheten schwefelhaltigen organischen Verbindungen, z. B. dem Oleum Lini sulfuratum, dessen Schwefegehalt in fester Bindung bis zu 10 Proc. betragen kann.

Im Anschluss an diese Arbeit schlägt Unna vor, von jetzt an nur noch das Rohproduct, die Seefelder Oele, als „Ichthyol“ zu bezeichnen, dagegen das von ihm und anderen Aerzten verwandte Kunstproduct „ichthyolsulfonsaures Natrium“ zu nennen. In entsprechender Weise würde das durch Doppelzersetzung aus Sublimat- und ichthyolsulfonsaurem Natrium in dem folgenden, oft gebrauchten Recepte:

Rp. Natr. sulfoichthyolici 10,0
Hydrargyri bichlor. corr. 3,0
Aq. dest. 100,0
M. D. S. Umzuschütteln (Anwendung gegen Lupus etc.)

hervorgehende Salz als: ichthyolsulfonsaures Quecksilber und die zu Grunde liegende Säure als: Ichthyolsulfonsäure zu bezeichnen sein. *(Durch Pharm. Centralh.)* *G. H.*

Kalkhaltige Salzsäure. — A. Goldammer bemerkte an einer Sendung roher Salzsäure, die behufs einer bestimmten Verwendung mit Schwefelsäure vermischt wurde, dass sich ein starker

Niederschlag bildete, und unterzog in Folge dessen die Säure einer näheren Untersuchung.

Das spec. Gew. der Säure betrug 1,1833 bei 15° C., was nach der Hager'schen Tabelle 37 Proc. Chlorwasserstoffgehalts entspricht. Acidimetrisch geprüft ergab sich aber nur ein Säuregehalt von 31,8 Proc.; diese nicht unerhebliche Differenz liess auf die Anwesenheit eines das spec. Gew. erhöhenden Körpers schliessen.

Der beim Vermischen mit Schwefelsäure entstandene Niederschlag erwies sich als schwefelsaurer Kalk; der Kalk wurde quantitativ bestimmt und es berechnete sich der Kalkgehalt der fraglichen Salzsäure zu 2,12 Proc. Chlorcalcium. Von Schwefelsäure war die Säure vollständig frei.

Es ist zu vermuthen, dass diese Salzsäure aus einer Fabrik stammt, in der die beim Ammoniaksoda-Process verbleibenden Rückstände auf Salzsäure verarbeitet werden. Ist die Salzsäure der nach Leblanc'schem Verfahren arbeitenden Sodafabriken immer und oft recht reichlich schwefelsäurehaltig, so tritt hier durch den Kalk ein nicht geringerer Uebelstand der Verwendung der rohen Salzsäure zu mancherlei technischen Zwecken hindernd in den Weg, abgesehen davon, dass durch Beeinflussung des spec. Gew. der Käufer über die Stärke und den Werth der Salzsäure leicht irre geführt werden kann. *(Pharm. Centralh. 1883. No. 46.)* *G. H.*

Antimongehalt gefärbter Baumwollgarne. — Zur Vervollständigung dessen, was über diesen Gegenstand bereits im Archiv Band 221. S. 526 mitgetheilt wurde, mag hier noch eine Arbeit von C. Bischoff Platz finden.

Als Fixationsmittel für Anilinfarbstoffe und zugleich zur Schönung des Farbtons verwendet man bekanntlich gegenwärtig in der Baumwollgarnfärberei in umfangreichem Maassstabe den Brechweinstein neben der Gerbsäure. In der Regel wird das zu färbende Garn zunächst durch ein Sumachbad gezogen und passirt alsdann die mit Brechweinsteinlösung versetzte Farbflotte. Es bildet sich ein Antimontannat, das der Faser fest anhaftet und als Bindemittel des Farbstoffs dient. Dis Mehrzahl der besseren, in gewissem Grade echt gefärbten, mit Anilinfarbstoffen tingirten Baumwollwaaren, namentlich Strumpfwaaren und Tricots, sind zur Zeit antimonhaltig.

Lösliche Antimonverbindungen, namentlich Brechweinstein, bewirken bekanntermaassen, auf die Haut applicirt, eigenartige Hautreize und Entzündungen. Wenn auch die oben angedeutete Art der Färbung von Baumwollgarn nahezu waschecht genannt werden darf, da der antimonhaltige Farbstoffniederschlag in Wasser schwer löslich oder nahezu unlöslich ist, so kann doch mangelhafte Nachspülung unter Umständen nicht unbeträchtliche Mengen löslicher Antimon-

verbindungen, speciell des Brechweinsteins, in solchen Stoffen zurücklassen.

Angebliche Gesundheits-Schädigung durch das Tragen von baumwollenen, dieserart gefärbten Strümpfen — ein Fall, welcher gerichtliche Verfolgung nach sich zog — veranlasste eine grosse Färbereifirma, dem Verf. eine beträchtliche Collection aus Brechweinstein haltenden Farbflotten gefärbter Baumwollgarne zur Untersuchung zu übersenden, um festzustellen, welche Quantitäten Antimon überhaupt bei sachgemässem Färbeprocess und entsprechender Nachspülung in solche Garne übergehen, in wie weit die Antimonverbindungen wasserlöslich bleiben, in wie weit endlich erst durch energische Lösungsmittel der Antimongehalt des Farbniederschlags gelöst werden kann.

Verf. hat zunächst den Antimongehalt in den mit heissem Wasser hergestellten Auszügen gewogener Garnmengen ermittelt und daraufhin die restirende Quantität, welche durch Digestion mit starker Salzsäure, theilweise unter Chlorsäurezusatz in Lösung gebracht wurde. Das Antimon wurde als Schwefelantimon gefällt und falls überhaupt wägbare Mengen des letzteren erhalten werden konnten, der Niederschlag in antimonsaures Antimonoxyd übergeführt und als solches gewogen.

Die Resultate dieser Ermittelungen sind folgende:

Antimongehalt gefärbter Garne.

	Farbe:	In Wasser lösl.:	In Säure lösl.:
1.	Blauviolett	Spuren Antimon, quantitativ nicht bestimmbar	0,11 Proc. Sb
2.	Bordeauxroth	Spuren	0,26 -
3.	Dunkelviolett	0,012 Proc. Sb	0,12 -
4.	Hellgranatroth	Spuren	0,24 -
5.	Rein blaun	Spuren	0,13 -
6.	Dunkelblau	0,008 Proc. Sb	0,25 -
7.	Hellbordeaux	Spuren	0,18 -
8.	Blauviolett	Spuren	0,10 -
9.	Karmoisinroth	0,008 Proc. Sb	0,22 -
10.	Dunkelgranatroth	Spuren	0,244 -
11.	Dunkelkirschroth	Spuren	0,31 -
12.	Rothbraun	0,0135 Proc. Sb	0,30 -
13.	Scharlachroth	0,014 - -	0,20 -
14.	Hellblau	Spuren	0,036 -
15.	Wasserblau	Spuren	0,11 -
16.	Orangebraun	Spuren	0,121 -
17.	Braunviolett	Spuren	0,20 -

Zu vorstehenden Zahlen ist zu bemerken, dass im Durchschnitt ein Paar baumwollene lange Strümpfe ca. 60 — 70 g. wiegt. Der

Antimongehalt solcher Baumwollwaare würde sich somit im Maximum etwa auf $^1/_4$ g. beziffern. Physiologisch von Bedeutung dürfte wohl nur die wasserlösliche Antimonverbindung sein, die nach obigen Ermittelungen mit noch nicht $1\,^1/_2$ cg. in einem Paar von Strümpfen in Frage käme. Welche Bedeutung so bezifferten Gewichtsmengen von Antimonverbindungen vom sanitären Standpunkte aus zukommen mag, mögen die medicinischen Experten beurtheilen.

Als Curiosum führt Verf. noch an, dass ihm bereits in drei Fällen derartige mit Brechweinsteinflotten gefärbte Baumwollstoffe, auf Grund von Vorprüfungen des Arsengehalts verdächtigt, zur Untersuchung überwiesen wurden. *(Repert. anal. Chem. No. 20.)*

G. H.

Bezüglich des Gehaltes und der Bestimmung von Citronensäure im Weine macht F. Musset in einer grösseren (in der Pharm. Centralh. veröffentlichten) die Bestimmung der fixen Säuren des Weins behandelnden Arbeit darauf aufmerksam, dass die Annahme, die Citronensäure komme im Wein nur in geringer Menge vor, eine irrige ist. Alle sauren Weine (süsse und Südweine hat Verf. nicht untersucht) enthalten Citronensäure in erheblicher Menge; man hat sie nur nicht gefunden, weil die zu ihrer Bestimmung angewandten Methoden mangelhaft sind.

Abgesehen davon, dass die Unlöslichkeit des citronensauren Kalks in siedendem Wasser unterschätzt wird, sind es hauptsächlich zwei Punkte, die zu falschen Analysen-Resultaten führen. Zunächst ist es, obwohl es auch in der Pharmacopöe steht, ein Irrthum, dass die Citronensäure durch überschüssiges Kalkwasser in der Kälte nicht gefällt werde. Es kommt auf die Concentration an; man braucht nur 0,1 Citronensäure in 40,0 bis 50,0 Kalkwasser gelöst, 24 Stunden in einem verkorkten Gefässe stehen zu lassen, um einen Niederschlag zu erhalten. Gradezu falsch ist es ferner, eingedampften Wein mit Kalkmilch zu übersättigen, die Ausscheidung abzufiltriren und wegzuwerfen, als ob der citronensaure Kalk ein ganz leichtlöslicher Körper wäre, namentlich — hier kommt der zweite Punkt — wenn Phosphorsäure zugegen ist. Der phosphorsaure Kalk reisst bei einer Fällung selbst aus salmiakhaltiger Lösung sehr viel citronensauren Kalk mit nieder, von dem er nur durch öfteres Lösen und Wiederfällen befreit werden kann. — Wenn nun, sagt der Verf., aus dem Weine auf diese Weise die Hauptmenge der Citronensäure entfernt sei, so gehöre Glück dazu, den kleinen in Lösung verbliebenen Rest noch aufzufinden. *G. H.*

Physiologische Chemie. Zur Kenntniss der aromatischen Substanzen des Thierkörpers von E. Baumann. Die von Schultze und Barbieri entdeckte Phenylamidopropionsäure wird bei der Fäulniss — nach früheren Mittheilungen des Verfassers — unter

Bedingungen, bei welchen das Tyrosin p-Oxyphenylessigsäure und p-Kresol liefert, in Phenylessigsäure umgewandelt, nur geht diese Zersetzung viel langsamer vor sich als die des Tyrosins. Aus diesem analogen Verhalten beider Körper schliesst der Verfasser, dass die Phenylamidopropionsäure die Muttersubstanz der bei längerer Fäulniss aus dem Eiweiss hervorgehenden Phenylessigsäure sei und dass die hierbei gleichzeitig auftretende Phenylpropionsäure als Umwandlungsproduct der Phenylamidopropionsäure anzusehen sein dürfte. Auch die von Schultze und Barbieri neuerdings ermittelte Thatsache, dass die Phenylamidopropionsäure ein reguläres Zersetzungsproduct der Eiweisskörper überhaupt darstellt, spreche für die Richtigkeit dieser Annahme. Ferner ergäben demnächst zu veröffentlichende Untersuchungen von Schotten weitere Analogien in Betreff des Schicksals, welches die Phenylamidopropionsäure und das Tyrosin im Organismus erleiden und wiesen darauf hin, dass die erstere als die eigentliche Quelle der Hippursäurebildung im Organismus anzusehen sei.

E. und H. Salkowski theilten vor einiger Zeit mit, dass bei der Fäulniss von Tyrosin, neben anderen Producten, auch Phenylpropionsäure auftrete und schliessen daraus, dass auch das Tyrosin eine Quelle der Bildung dieser Säure resp. der Hippursäure im Thierkörper sein könne.

Dieser Annahme gegenüber bemerkt der Verfasser, dass er bei seinen vor einigen Jahren angestellten zahlreichen Versuchen über die Gewinnung der Fäulnissproducte des Tyrosins weder der Phenylessigsäure, nach der Phenylpropionsäure begegnet sei. Zum Beweise für seine Behauptung führt er an, dass er die noch vorhandenen eingedampften Mutterlaugen, welche bei der Fäulniss von ca. 100 g. Tyrosin zurückgeblieben waren (nachdem er die gefaulten Tyrosinlösungen mit Schwefelsäure angesäuert, mit Aether extrahirt, diesen Auszug verdampft und nach Beseitigung der Phenole aus Wasser krystallisirt und so fast reine Hydroparacumarsäure und bei der weiteren Krystallisation ein Gemenge dieser und der p-Oxyphenylessigsäure erhalten worden und erstarren beim weiteren Verdunsten die letzten Mutterlaugen und zeigen einen weit unter 100^0 liegenden Schmelzpunkt) und welche die Phenylessigsäure und die Phenylpropionsäure, wenn dieselben bei der Fäulniss des Tyrosins oder der Hydroparacumarsäure überhaupt gebildet worden waren, offenbar enthalten mussten, von Neuem einer Untersuchung unterworfen habe. Es wurden die krystallisirten Massen von ihm mit Benzol zerrieben und mit kaltem Benzol ausgezogen, wobei dieses die Homologen der Benzoësäure schon in der Kälte leicht auflöse, während die Oxysäuren der Para-Reihe in demselben sehr schwer löslich seien. Der bei der Verdunstung der Benzollösungen, bei niederer Temperatur, erhaltene Rückstand habe nur wenig über $^1/_2$ g. nicht krystallisirender Säuren betragen. Derselbe wurde mit Wasserdämpfen so lange destillirt, als er noch saure Reaction gab, dann das Destillat mit

Aether ausgeschüttelt. Der nach dem Verdunsten des Aethers verbleibende kleine Rückstand sei auch nach längerem Stehen nicht krystallisirt, auch habe er nicht die Erscheinung gezeigt, welche bei Gemischen fetter Säuren mit Benzoësäure und ihren Homologen in der Regel einträte, nämlich: dass kleine Nadeln allmählich aus der syrupsdicken Flüssigkeit heraussublimiren und sich über derselben an dem Gefässe ansetzen. Verfasser hält sich daher zu der Vermuthung berechtigt, dass die von E. und H. Salkowski aus Tyrosin erhaltene Phenylpropionsäure aus einem Gehalte des ersteren an Phenylamidopropionsäure herrührt. Das von ihm zu diesen Versuchen verwandte Tyrosin sei von anderen Amidosäuren, insbesondere der Phenylamidopropionsäure dadurch befreit worden, dass es aus der Lösung des salzsauren Salzes durch Wasser ausgefällt wurde, wobei die nicht hydroxylirten Amidosäuren in Lösung geblieben waren.

Ferner erwähnt Verfasser, dass er in den letzten Jahren eine grosse Reihe von Fütterungsversuchen mit Tyrosin theils selbst ausgeführt, theils von Anderen habe ausführen sehen, ohne dass der Harn vom Menschen, Hund oder Kaninchen eine Steigerung der Hippursäureausscheidung, selbst nicht nach Gaben von 25 g. Tyrosin, zeigte. Nach den Versuchen Blendermann's enthielt der Harn von Kaninchen, sogar bei grossen Gaben Tyrosin, so gut wie gar keine Hippursäure.

Aus allen diesen Gründen hält sich Verfasser zu der Annahme berechtigt, dass das Tyrosin bei der Hippursäurebildung im Organismus gänzlich unbetheiligt sei. *(Zeitschr. für phys. Chemie. VII. 6.)*

Ueber das Vorkommen der Acetessigsäure im Harn. — Dr. Rudolf von Jaksch hat die in manchen Harnen auftretende, Eisenchlorid röthende Substanz, welche man bisher als Acetessigäther bezeichnete und von welcher Tollens vermuthete, dass sie Acetessigsäure sein dürfte, einer chemischen Untersuchung unterworfen und dadurch die Ueberzeugung gewonnen, dass sie in der That Acetessigsäure ist, denn sie besitzt dieselben Eigenschaften und zersetzt sich in derselben Weise wie die von Ceresole dargestellte Acetessigsäure.

Verfasser verwendete zur Isolirung dieser Säure einen ganz frischen Harn, welcher sich mit Eisenchlorid bordeaux-roth färbte, aber diese Färbung beim Erwärmen wieder verlor, indem er ihn per Liter mit 50 C.C. achtfach verdünnter Schwefelsäure versetzte, darauf mit Aether anhaltend schüttelte, den Aether, nachdem er sich geklärt, abhob und dann mit Wasser schüttelte, in welchem ein Metalloxyd (Kupferhydrat) oder ein Carbonat (Baryum, Zink, Ammonium) suspendirt oder gelöst war. Er liess hierauf die wässerige Salzlösung im Vacuum möglichst schnell verdunsten, wobei er meist einen schmierigen Rückstand erhielt, der sich weder in Wasser, noch Alkohol

vollständig löste. Der erhaltene Abdampfrückstand des Kupfersalzes sah dunkelgrün, der des Baryum- und des Zinksalzes gelb aus. Die mit absolutem Alkohol erhaltenen Lösungen wurden wiederum im Vacuum schnell zur Trockne gebracht und über Schwefelsäure ausgetrocknet. Es zeigten sich dann schollige hygroskopische Salzmassen, die sich bis auf einen ganz geringen Rückstand leicht in Alkohol und Wasser lösten. Mit salpetersaurem Silber gaben die Lösungen der Salze keinen Niederschlag, ebensowenig mit Eisenchlorid; auf Fehling'sche Lösung wirkten sie nicht reducirend. Im Uebrigen verhielten sich dieselben gegen Eisenchlorid wie die Säure selbst, nur war die Färbung beständiger.

Der Verfasser berichtet ferner, dass, wenn man die verdünnte Lösung eines Salzes kocht und dann mit Eisenchlorid versetzt, so bleibe die Färbung aus. Unterwerfe man ferner die Lösung eines der Salze für sich oder nach Zusatz einer Säure der Destillation, so gehe eine Flüssigkeit über, welche nach Aceton rieche und mit Jod, Jodkalium und Natronlauge Jodoform abscheide, aber die Berthelot'sche Alkoholreaction nicht gebe. Die Zersetzung unter Bildung von Aceton und Kohlensäure erfolgt ziemlich langsam.

Auch im isolirten Zustande soll sich diese Säure in ätherischer Lösung bei längerem Stehen, noch schneller in der Wärme, zersetzen und dann die Eisenreaction nicht mehr geben. *(Zeitschr. für physiol. Chemie. VII. 6.)*

Bestimmung des Jods im Harn. — Bei einer quantitativen Bestimmung von Jod im Harn hatte sich Dr. Pecirka zunächst der Kersting'schen Methode in ihrer ursprünglichen Form und dann unter Anwendung der von Hilger vorgeschlagenen Modifikation derselben, bedient, war aber in beiden Fällen zu nicht befriedigenden Resultaten gelangt und schlägt daher ein neues Verfahren für die Jodbestimmung im Harn vor, welches bei leichterer Ausführbarkeit, genauere Resultate ergiebt.

Bei dem Kersting'schen Verfahren wird der mit Schwefelsäure gemischte Harn der Destillation unterworfen. Das sich zuerst verflüchtigende Jod, welches sich in dem Kühlrohre condensirt, wird von der später übergehenden schwefligen Säure gelöst und die Vorlage gespült. Das Destillat wird dann mit Chlorkalklösung zur vollständigen Oxydation der schwefligen Säure versetzt und mit Palladiumchlorürlösung, welche pro 1 C.C. 1 Mg. Jod entspricht, titrirt. Hilger empfiehlt die directe Titrirung des Harns mit Palladiumchlorür.

Abgesehen davon, dass die Kersting'sche Methode etwas zu kleine Zahlen ergiebt, ist nach des Verf. Meinung der Umstand besonders ungünstig, dass sie zur Bestimmung von mehr als 50 Mg. Jod in 50 C.C. kaum noch geeignet ist, ferner dass die unausgesetzte Bewachung der Destillation unbedingt nothwendig ist, da die Flüssigkeit sehr leicht übersteigt.

Bei dem Hilger'schen Verfahren habe er stets zu viel Jod gefunden und fände dieser Misserfolg hauptsächlich darin seinen Grund, dass man das Jod direct im Harn, also in einer gefärbten Flüssigkeit titrire. Arbeite man mit farblosen Flüssigkeiten, so erkenne man den Endpunkt bei der Titration mit Palladiumchlorür daran, dass die filtrirte farblose Probe sich auf Zusatz von jodhaltiger Flüssigkeit nicht mehr färbe. Bei der directen Verwendung von Harn sei diese Farbenveränderung der Flüssigkeit selbstverständlich nicht mehr als Endreaction zu verwerthen, man müsste sich vielmehr nach dem Auftreten eines deutlichen Niederschlages von Palladiumjodür richten. Wie man sich aber bei der Titration farbloser Flüssigkeiten leicht überzeugen könne, bleibe eine unzweifelhafte Trübung schon aus, lange bevor sich die Flüssigkeit nicht mehr färbt. Wenn man nun das Ausbleiben der Trübung als Endreaction nimmt, so habe man bis dahin zu wenig Flüssigkeit verbraucht und ergebe sich daher der Jodgehalt des Harnes als zu gross.

Das vom Verfasser befolgte Verfahren soll frei von solchen Uebelständen sein und besteht in der Hauptsache darin, dass der Harn mit Soda und Salpeter verascht und das Jod in der Lösung der Schmelze titrirt wird. Selbstverständlich müsse sorgfältig darauf geachtet werden, dass die Lösung der Schmelze weder Salpetersäure, noch salpetrige Säure enthalte, da diese (die Salpetersäure bei Gegenwart der Chloride des Harnes) das Palladiumchlorür oxydiren und das Auffinden von zu viel Jod veranlassen würden.

Er empfiehlt die salpetrige Säure aus der Schmelze mittelst schwefliger Säure, die überschüssige Salpetersäure aber durch Zink in alkalischer Lösung zu entfernen; jedenfalls aber sei es am zweckmässigsten, einen zu grossen Ueberschuss an Salpeter zu vermeiden. Den Salpeter ganz wegzulassen sei nicht räthlich, denn wenn sich auch ein alkalischer Harnrückstand ohne Salpeter weiss brennen lasse, so brauche man doch dazu verhältnissmässig viel Zeit; übrigens bilde sich auch durch Oxydation der Harnsäure salpetrige Säure. Zur schnellen Oxydation von 50 C.C. Harn sollen 0,5 g. Salpeter vollkommen ausreichen.

Verfasser empfiehlt schliesslich in folgender Weise zu verfahren: 50 C.C. Harn, welche mit 5 C.C. einer 10 procentigen Salpeterlösung und 5 C.C. einer Normalsodalösung versetzt sind, werden in einer Platinschaale bis nahe zum Sieden erhitzt und bis zum Ende der Operation so erhalten, wobei der Rückstand sich aufbläht und auf der Wand der Schale vertheilt, wodurch eine leichte Austrocknung möglich wird. Der so gewonnene trockene Rückstand wird sogleich weiss gebrannt, mit 5 C.C. einer 10 procentigen Natronlauge versetzt und in der nöthigen Menge Wassers gelöst. In diese Lösung wird nun ein Zinkstäbchen von einigen Centimeter Länge gelegt, eine Stunde lang damit erwärmt und dann in ein 100 C.C. Kochkölbchen abgegossen und bis zur Marke nachgespült. Diese Flüssigkeit wird

nun mit etwas Stärkelösung versetzt und mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 4) angesäuert. Zeigt sie eine schwach blaue Farbe, so wird sie sofort zum Titriren verwendet; ist sie dagegen stark blau, grün oder braun, so muss die überschüssig vorhandene Salpetersäure beseitigt, das Jod wieder in Jodwasserstoff übergeführt werden. Es wird zu diesem Zweck die Flüssigkeit tropfenweise mit einer Lösung von schwefligsaurem oder saurem schwefligsaurem Natron versetzt und Kohlensäure in lebhaftem Strom eingeleitet, dies letztere deshalb, weil die salpetrige S. durch die schweflige S. zu Stickoxyd reducirt wird, dieses in der Flüssigkeit gelöst bleibt und sich, mit Luft in Berührung kommend, wieder zu salpetriger S. oxydiren würde. Hat man aber einen Ueberschuss von schwefliger S. zugefügt, so beseitigt man diesen, unter Einleitung von Kohlensäure, wieder durch tropfenweisen Zusatz einer verdünnten Lösung von salpetrigsaurem Natron. Jedenfalls ist man sicher, weder schweflige S. (durch welche das Palladiumchlorür reducirt werden würde) noch salpetrige Säure in der Flüssigkeit zu haben, wenn dieselbe, wie schon vorhin erwähnt, schwach blau ist.

Diese filtrirte Flüssigkeit wird nun unter Zusatz der vorher eingestellten Palladiumchlorürlösung in einem offenen Kölbchen gekocht, bis eine abfiltrirte farblose Probe sich bei Zusatz jodhaltiger Flüssigkeit nicht mehr färbte. Ein Verlust an Jodwasserstoff tritt bei dem Kochen im offenen Kölbchen nicht ein, wie sich der Verfasser bei wiederholter Titerstellung mit Jodkalium überzeugte. *(Zeitschr. f. physiol. Chemie. VII. 6.)*

Bestimmung der Stärke und des Traubenzuckers in Nahrungsmitteln mittelst Fehling'scher Lösung. — Es ist eine Thatsache, dass es uns an einer leicht ausführbaren und zuverlässigen Methode zur Bestimmung von Stärke in Nahrungsmitteln fehlt. Auch die jüngst von Märker (speciell zur Ermittelung des Stärkegehalts der Kartoffeln) empfohlene, welche darauf beruht, dass Stärke unter Druck mit Wasser auf eine Temperatur von 140^0 C. erhitzt, in Lösung geht, mit Salzsäure in Traubenzucker übergeführt und dieser dann mit bekannter Fehling'scher Lösung bestimmt wird, füllt die Lücke nicht in befriedigender Weise aus, denn sie ist zunächst schwer ausführbar und dann ist es fraglich, ob nicht beim Erhitzen mit Wasser unter Druck ausser Stärke auch noch andere Stoffe in Lösung übergehen, welche später der Fehling'schen Lösung gegenüber sich wie Zucker verhalten.

Die von C. Faulenbach vorgeschlagene, ist eine Modification der Methode von Medikus, bei welcher jedoch das Zurücktitriren des in dem zugesetzten Malzauszug enthaltenen Zuckers wegfällt und beruht darauf, dass von einer (in nachstehender Weise bereiteten) Diastaselösung schon ganz verschwindend geringe Mengen

hinreichen, um grössere Quantitäten Stärke in lösliche Form überzuführen.

Die Diastaselösung wird nach einer, von Dr. Stutzer herrührenden Vorschrift in folgender Weise hergestellt: $3\frac{1}{2}$ Kilo frisches Grünmalz werden im Mörser zerstossen und mit einer Mischung von 4 Liter Glycerin mit 2 Liter Wasser, unter bisweiligem Umrühren, 8 Tage lang macerirt, dann die Flüssigkeit abgepresst und filtrirt. Dieselbe ist durchaus haltbar und zeigte, nach des Verfassers Versicherung, nach einem Jahre noch ihre ursprüngliche Wirksamkeit. 15 Tropfen dieser Lösung enthielten 1 Mg. Zucker, welcher bei jedem Versuche in Abzug gebracht werden muss.

Man verfährt nun folgendermassen:

1) Bei Bestimmung der Stärke in einem zucker- und dextrinfreien Mehl. 2 g. des Mehles werden in einem 500 C.C.-Kolben mit ca. 100 C.C. Wasser erwärmt, um die Stärke zu verkleistern; hierauf werden 15 Tropfen von der Diastaselösung zugesetzt, die Flüssigkeit auf 50 – 60° erwärmt und zwei Stunden bei dieser Temperatur erhalten. Dann wird bis zur Marke aufgefüllt, filtrirt, 250 C.C. von dem Filtrat in einem 500 C.C.-Kolben gethan, mit 25 C.C. concentrirter Salzsäure versetzt und drei Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt; hierauf mit Natronlauge ganz genau neutralisirt und mit einer Fehling'schen Lösung (von welcher 2 bis 4 C.C. = 10 C.C. einer 0,1 bis 0,2 procentigen Traubenzuckerlösung entsprechen) titrirt. 100 Traubenzucker sind = 90 Stärke.

2) Bei Bestimmung von Stärke und löslicher Kohlehydrate in einem Leguminosenmehl. Beide Bestandtheile werden zunächst zusammen in der sub 1 beschriebenen Art bestimmt und die Stärke sodann aus der Differenz berechnet, nachdem die Menge der löslichen Kohlenhydrate in folgender Weise ermittelt ist: 10 g. Substanz werden mit Wasser gleichmässig angerührt und in einen 500 C.C. Kolben gespült, darauf unter öfterem Umschütteln eine Zeit lang stehen gelassen; dann wird bis zur Marke aufgefüllt, filtrirt und 250 C.C. des Filtrats wie sub 1 angegeben behandelt. Um ein klares Filtrat zu erhalten, empfiehlt es sich der Flüssigkeit vorher ca. 25 C.C. gesättigter Alaunlösung und ebensoviel aufgeschlemmtes Kupferoxydhydrat, welches am besten nach Vorschrift von Fassbender (Bericht der deutschen chemischen Gesellschaft 1880, S. 1821) darzustellen ist, hinzugefügt. Löst sich hierbei etwas Kupfer, so scheidet sich dasselbe nachher beim Neutralisiren sehr gut wieder ab, doch muss die Lösung in solchem Falle vor dem Titriren nochmals filtrirt werden.

3) Bei Bestimmung von Traubenzucker in einem Tokayer: 5 g. werden zu 1 Liter verdünnt und titrirt.

Nach den analytischen Belegen sind die gefundenen Resultate sehr befriedigende. *(Zeitschrift für physiologische Chemie. VII. 6.)*

Darstellung und chemische Natur des Cellulosezuckers. Dr. E. Flechsig hat durch eine Reihe sorgfältiger Versuche die Bedingungen genau festgestellt, unter welchen die Verwandlung der Cellulose in Zucker am besten und ausgiebigsten gelingt und damit eine Lücke in der vorhandenen bezüglichen Literatur ausgefüllt. Er hat zunächst den procentischen Gehalt der Flüssigkeit an Schwefelsäure und Baumwolle, so wie die Temperatur, bei welcher die Inversion am vollständigsten vor sich geht, bestimmt und ermittelt, dass zur Verwandlung des Dextrins in Zucker die Verwendung der Schwefelsäure vor der Salzsäure den Vorzug verdient.

Auf Grund seiner Versuche empfiehlt er bei Darstellung des Cellulosezuckers folgend zu verfahren: 250 g. lufttrockene (= 234,5 g. trockene) entfettete Bruns'sche Watte wird in eine erkaltete Mischung von 1250 g. reiner Schwefelsäure des Handels und 420 g. Wasser, unter möglichster Vermeidung jeder Erhitzung, portionsweise eingetragen. Nachdem die dicke Flüssigkeit eine Stunde gestanden, wird sie mit ca. $^2/_3$ ihres Volumens Wasser verdünnt und dann 24 Stunden stehen gelassen, hierauf filtrirt und auf $2\,^1/_2$ Liter gebracht. Hiervon werden dann 50 C.C. zur Inversion verwendet, auf 900 C.C. gebracht (0,52 $^0/_0$ Baumwollen- und 2,08 $^0/_0$ Schwefelsäure-Lösung) und 5 bis 6 Stunden lang, unter Anwendung des Rückflusskühlers, zum Kochen erhitzt. Nun wird die Schwefelsäure mit heisser Barytlösung in der schwach gelb gefärbten Flüssigkeit ausgefällt, so zwar, dass im Filtrat weder Schwefelsäure, noch Baryt nachweisbar ist. Das Filtrat wird dann auf dem Wasserbade bei ca. 90° C. concentrirt, dann bei 60 bis 70° C. zur Krystallisation eingedampft. Die gelbliche Krystallmasse wird durch Pressen zwischen Fliesspapier und Waschen mit absolutem Alkohol vom Syrup befreit, in Wasser gelöst und mit gereinigter Thierkohle entfärbt, dann bei niederer Temperatur abermals bis zur Krystallisation abgedampft und schliesslich dreimal theils aus absolutem Aethylalkohol, theils aus Methylalkohol umkrystallisirt.

Zur Feststellung der Identität dieses so gewonnenen Zuckers mit Stärkezucker erfolgte die Bestimmung seines Reductionsvermögens zu Fehling'scher Lösung und die seines Rotationsvermögens mittelst des Wild'schen Polaristrobometers. Es ergab sich hierbei unzweifelhaft die Identität des Cellulosezuckers mit dem Stärkezucker oder der Dextrose.

Wir verweisen, da der gebotene Raum ein ausgiebigeres Referat über diese interessante Arbeit nicht gestattet, die Interessenten auf die Abhandlung selbst, welche in der Zeitschrift für physiologische Chemie, Band VII, Heft 6, Seite 523 zu finden ist. *P.*

Erdbeeressenz aus Sem. Nigellae. In Bezug auf die durch verschiedene Blätter gegangene Notiz: dass Semen Nigellae zerstossen und mit verdünntem Alkohol, nach Zusatz von kohlensaurem Natron,

destillirt ein dem Erdbeer-Aroma ganz ähnliches Destillat liefern soll, — bemerkt Dr. H. Stieren in No. 11 der D. A. pharmac. Rundschau v. November d. J., dass ihm kein vegetabilischer Rohstoff bekannt sei, der ein dem Erdbeergeruch so täuschend ähnliches Aroma besitzt, wie der Schwarzkümmelsamen. Dieser Geruch wird schon durch leichte Friktion der Samen zwischen den Fingern hervorgebracht und ist stärker und anhaltender, wenn eben nur leicht gerieben wird, verschwindet aber schnell, wenn der Samen gestossen wird. Auch sei der Geruch nicht bloss den Samen der Nigella sativa, sondern auch denen der Nigella damascena eigen. Er habe schon vor mehr als 30 Jahren versucht, durch Destillation, sowohl der leicht verriebenen, wie zerquetschten Samen, mit verdünntem Alkohol allein und unter Zusatz von Soda, wie auch Alaun das Aroma zu gewinnen, doch seien seine Bemühungen ohne Erfolg geblieben und nur einmal habe er bei Zusatz von Alaun ein Destillat erhalten, welches einen annähernd erdbeerartigen Geruch, jedoch nur kurze Zeit besass. Fortgesetzte Versuche haben ihn überzeugt, dass das Aroma ausschliesslich in der Epidermis der Samen enthalten sei, und er glaube sich zu der Annahme berechtigt, dass es erst durch Reiben derselben entstehe. Die eigentliche Samensubstanz enthalte fettes Oel.

Zersetzung von Jodoform und Calomel durch das Licht von S. J. Bendiner in New-York. Verfasser hat die Beobachtung gemacht, dass bei dem von dortigen Aerzten zuweilen als Streupulver für syphilitische Wunden verordneten Gemisch von Jodoform und Calomel am Licht bei gewöhnlicher Temperatur Zersetzung eintritt. — Um die Art des Lichteinflusses zu ermitteln, hat derselbe fünf Proben jenes Gemisches unter 7 Mm. dicken, theils farblosen, theils bernsteingelben, theils cobaltblauen, theils schwarzen Glasplatten, theils frei auf weisses Papier gebreitet, bei gleicher Temperatur dem Sonnenlicht ausgesetzt, wobei nur die unter schwarzem Glase befindliche Probe auch nach 48 Stunden unverändert blieb, während die übrigen schon nach 6 Stunden in Zersetzung begriffen waren. Es ergiebt sich daraus, dass ein Gemisch von Jodoform und Quecksilberchlorür sich bei gewöhnlicher Temperatur im Lichte und auch bei Abschluss der chemischen Lichtstrahlen zersetzen und dass es daher bei Verordnungen in schwarzen Gläsern zu dispensiren ist. Beim gelinden Erwärmen des Gemisches in einem Reagircylinder tritt diese Zersetzung schneller und unter Entwicklung von starkem Chloroformgeruch und von Chlorwasserstoff ein, welches letztere ein in das Glas gehaltenes befeuchtetes Lackmuspapier stark röthet. *(D. A. pharm. Rundschau. 11. 83.)*

Ueber die Bildung von Incrustationen und Absätzen in Salzlösungen, Fluid-Extracten und Tincturen berichtet Prof. J. U. Lloyd gelegentlich der diesjährigen Am. Pharm. Ass. und

bespricht zunächst Absätze auf der Oberfläche dieser Flüssigkeiten, welche auch in fest verschlossenen Flaschen durch Verdampfung des Lösungsmittels entstehen. Die Incrustation von Salzlösungen an den oberen Gefässwandungen beim freiwilligen Eindampfen, beispielsweise bei der wässerigen Lösung von Chlorammon oder der alkoholigen Lösung von Salicylsäure erkläre sich dadurch, dass dieses Emporsteigen zunächst von den durch die Flächenanziehung höherstehenden Rändern der verdampfenden Salzlösung stattfinde und dann durch das Emporsaugen derselben durch die Capillaranziehung der gebildeten Krystallconglomerate weiter fortgesetzt werde. Bei solcher Krystallisation finde bei dem Vorhandensein verschiedener Salze oder von Unreinigkeiten oftmals eine Trennung jener und Ausscheidung dieser in gesonderten Schichten oder Ringen der Incrustation statt, wie z. B. bei einer Lösung von Natriumchlorid und Ammoniumbromid, und bei unreiner Salicylsäure. Zwischen solchen Incrustationen und den Absätzen auf Fluid-Extracten und Tincturen besteht eine nahe Analogie. Dergleichen Absätze bildeten sich einseitig oder ringförmig an den Flaschenwandungen oberhalb des Niveaus der Flüssigkeit und folgten diesem bei seiner Vermehrung oder Verminderung. Dieser Vorgang finde nicht nur in dicht verschlossenen, sondern auch in zugeschmolzenen Glasröhren und in gesättigten, wie nicht gesättigten Lösungen statt. Diese bei gleichförmiger Temperatur ringförmigen Absätze befinden sich wie jene Salzincrustationen nicht in gleicher Höhe mit dem Niveau der Lösung, sondern so weit über demselben, als sich dieses nach bekannten physikalischen Gesetzen an den Gefässwandungen emporhebt, so dass in Folge der zuvor bezeichneten Capillarattraction die Basis des Absatzes mit der Höhe dieses Flüssigkeitsniveaus zusammenfällt, während dessen fernere Zunahme nach oben zu stattfindet. Jedoch sind diese Niederschläge, im Gegensatz zu den Salz-Incrustationen, in ihrem Lösungsmittel nicht mehr löslich.

Prof. Lloyd führte dann weiter aus, dass derartige Niederschläge in Flüssigkeiten von vollständig klaren Lösungen resultirten und selbst in geschlossenen Gefässen ein continuirlicher Verdampfungsprocess sich vollziehe. Er weist zur Erläuterung auf derartige Verflüchtigung von Campher und Flüssigkeiten in geschlossenen Flaschen hin, wobei der Niederschlag der Verdampfungsproducte sich an der kälteren Seite der Wandungen der Gefässe bildet. Daher finde auch in verschlossenen Flaschen nach Massgabe der Temperatur und des Kochpunkts der Flüssigkeit ein steter Kreislauf von Verdampfung und Condensation statt und diese erreichten ein Maximum in den Theilen und in den Wandungen der Gefässe, welche die meiste Wärme empfingen. Es finde daher auch in den Wandungen dieser Theile der Gefässe die Incrustation bei Salzlösungen und der Absatz bei Extracten und Tincturen statt, gleichgültig ob sich dieselben in offenen oder geschlossenen Flaschen befinden, und diese Incrustationen

und Absätze erheben sich durch Capillarattraction um so höher über das Niveau der Lösungen, je grösser die Wärme sei. *(D. A. pharm. Rundschau. 11. 83.)*

Jod als Sedativum. — Dr. F. H. William Gaunt empfiehlt bei Magenbeschwerden die Darreichung von Jod und giebt an, dass bei dieser Behandlung in ca. 500 Fällen durchaus günstige Resultate erzielt wurden. *(Durch D. A. Ap.-Zeit. 15. 83.)*

Ueber Tayuya oder Trianosperma ficifolia. — Diese in Brasilien, Uruyuay und anderen Theilen Südamerikas einheimische Pflanze ist reich an Harz und Stärke und ist ihr aktiver Bestandtheil das Tayuyin. Dr. Ubicini hat sie mit Erfolg gegen syphilitische Affectionen angewandt, auch gegen Wassersucht und Skropheln soll sie gute Dienste leisten. Kleine Gaben wirken ähnlich wie Aloe, grössere führen Salivation, Schweiss und Abführen herbei. *(Durch D. A. Ap.-Zeit. 15. 83.)*

Künstlicher Kumys. — 200 Theile condensirte Milch werden mit 2000 Theilen Wasser, 2 Theilen Milchsäure, 1 Theil Citronensäure und 30 Theilen Cognac gemischt, dann in einem Generator mit Kohlensäure imprägnirt, abgefüllt, gut verkorkt und ca. 2 Tage in einem warmen Raume stehen gelassen. *(Durch D. A. Apotheker-Zeitung. 15. 83.)*

Bei Diabetes empfiehlt Dr. Knight (Detroit-Lancet) das Natrum citricum in Dosen von 2,0 bis 4,0 g. pro die, den Nahrungsmitteln wie das gewöhnliche Salz zugesetzt, zu brauchen. *(Durch D. M. Zeitung. 45—83.)*

Gegen Diphtherie in über 37 Fällen hat ein englischer Arzt, Murray Gibbes, mit grossem Erfolg das Einathmen von Eucalyptus-Dämpfen angewendet. Man erhält dieselben durch Aufguss von heissem Wasser auf die trockenen Eucalyptus-Blätter. Die ganze Atmosphäre des Krankenzimmers muss mit diesem Dampfe gesättigt sein, sodass der Patient denselben continuirlich stundenlang einathmet. *(Durch D. Med. Ztg. 45—83.)*

Blei und Kupfer in Nahrungsmitteln und Gebrauchsgegenständen. — In seinem Werke „Le Cuivre et le Plomb dans l'Alimentation et l'Industrie" behandelt Dr. Armand Gautier die schädlichen Einflüsse, welche beide Metalle auf die menschliche Gesundheit auszuüben vermögen, und weist nach, dass das Kupfer, welches man allgemein für viel giftiger wie das Blei halte, diesem letzteren nachstehe. Er tritt der Ansicht von Tardieu und Roussin, welche behaupteten, dass Kupfervergiftungen ungemein häufig vor-

kommen und in der Criminalstatistik gleich hinter Arsen und Phosphor, also in dritter Reihe ständen, — entgegen und giebt nur die Möglichkeit der Vergiftung durch Kupfer s a l z e zu. Er constatirt, dass es wenige Nahrungsmittel gäbe, die vollständig frei von Kupfer sind, und berechnet, dass jeder erwachsene Mensch täglich 4 bis 5 Mg. Kupfer ohne Schaden zu sich nimmt, und dass Viele die Zuführung so kleiner Mengen für den Organismus eher für nützlich wie für schädlich halten. Zu verwerfen sei das Färben conservirter Gemüse mit Kupfer, da fortgesetzter Genuss von Kupfer s a l z e n giftig wirken könne, und wenn auch ein Zusatz von 18 Mg. Kupfer auf 1 Kilo Gemüse völlig unschädlich und dennoch für eine schöne Färbung ausreichend sei, so gäbe es doch andere Mittel zum Färben der Gemüse, die den Vorzug verdienten.

S e h r v i e l g e f ä h r l i c h e r a b e r a l s d a s K u p f e r s e i d a s B l e i, weil dasselbe schon in sehr kleinen Dosen schädlich auf den Organismus einwirke. Am stärksten sei der Bleigehalt in den nach der Appert'schen Methode conservirten Nahrungsmitteln, da die Büchsen in der Regel innen, statt aussen, gelöthet seien. In solchen Büchsen eingemachte Fische enthielten manchmal auf 1 Kg. $^1/_2$ g. ölsaures Blei. — Gautier weist ferner das Vorhandensein von Blei in Selterswasser mit Syphonverschluss nach und glaubt, dass Krankheitserscheinungen, ganz besonders aber Störungen in der Verdauung, welche sehr häufig bei regelmässigem Genuss von Mineralwasser der Einwirkung der Kohlensäure auf den Magen zugeschrieben würde, auf Bleivergiftung zurückzuführen seien.

Ferner meint Gautier, dass der gesundheitsschädliche Einfluss kupferner Kochgeschirre auf den Bleigehalt ihrer Verzinnung beruhen dürfte, und behauptet, dass die Verzinnung von dergleichen Gefässen ganz überflüssig sei, weil die sich von denselben ablösenden geringen Mengen Kupfer ganz harmlos wären, dass sie aber durch den starken Bleigehalt des zum Verzinnen benutzten Metalls schädlich wirken könnten und führt an, dass die Erkrankung einer Anzahl Schüler in einem Pensionat durch ein verzinntes 35 $^0/_0$ Blei enthaltendes kupfernes Kochgeschirr verursacht worden sei.

Auch Gebrauchsgegenstände, wie weisses Oeltuch, welches vielfach statt des Tischtuches gebraucht werde und nach seinen (Gautier's) Untersuchungen bis 330 g. Blei auf 1 Quadratmeter enthalten hätte, ebenso das als Anstrichsfarbe benutzte Bleiweiss, — seien sehr häufig die Ursache von Bleivergiftungen und es sei dringend zu empfehlen statt des Bleiweiss, Zinkweiss zu verwenden. *(Durch „Gesundheit". No. 16. 1883.)*

Referent kann die von Dr. Gautier, bezüglich des Bleis gemachten Mittheilungen aus eigener Erfahrung bestätigen; es genügt ein ausserordentlich geringes Quantum Blei, um, in den Organismus eingeführt, Vergiftungserscheinungen hervorzurufen. Folgender Vorfall dürfte ein neuer Beweis für diese Behauptung sein:

In einer Rosshaar-Spinnerei litten besonders die Arbeiterinnen, welche mit dem Sortiren der rohen und Verpacken der gekräuselten, fertigen Haare beschäftigt waren, an eigenthümlichen Krankheitserscheinungen, die sich in Verdauungsstörungen und Erschlaffung kundgaben, gegen die aber keines der vom Arzte angewandten Mittel Abhülfe schaffen wollte. Später, nach Monaten, steigerten sich diese Erscheinungen so, dass der Arzt an den Unterleibs-Schmerzen, der Färbung des Zahnfleisches und anderen Symptomen, eine Bleiintoxication feststellte. Wodurch war dieselbe hervorgerufen?

In der genannten Fabrik wurden Haare aller Art in — Rosshaare verwandelt und um denselben eine schöne glänzend-schwarze Farbe zu geben wurden sie, eingeölt, in einer besonderen geschlossenen Vorrichtung mittelst der Maschine mit einem geringen Quantum Bleiglätte geschwenkt, dann zu Zupfen in der Kräuselmaschine versponnen und schliesslich verpackt. Wenn man bedenkt, dass ein nur geringes Quantum der schweren Bleiglätte mit den geölten Haaren in so innige Berührung gebracht wird, dass an den Haaren (die dem Referenten vorgelegen haben) mit blossen Augen nichts davon zu sehen ist, so scheint es in der That der Einführung eines nur geringen Quantums Blei in den Organismus zu bedürfen, um Vergiftungserscheinungen hervorzurufen. *P.*

Therapeutische Mittheilungen. — Das Paraldehyd $3(C^2H^4O)$ — eine dreifach isomere Bildung des Aldehyd C^2H^4O, aus welchem letzteren bekanntlich das Chloralhydrat durch Substitution von 3 H durch 3 Cl entsteht $= C^2HCl^3O + H^2O$ — ist als Anästheticum und Hypnoticum mit dem Chloral in Concurrenz getreten. Es dürfte daher wohl von Interesse sein, die auf eingehende Versuche gegründeten Urtheile dreier Aerzte, des Dr. Dana in New-York, des Dr. Peretti in Andernach und des Dr. Langreuter in Dalldorf hier in Kurzem wiederzugeben. Nach dem ersteren ist das neue Mittel bereits mit Erfolg in Amerika zur Anwendung gekommen. Es soll zwar in seinen Wirkungen weniger sicher als das Chloral, dafür aber ungefährlicher und ohne die fatalen Nachwirkungen des Chlorals sein, dessen Genuss bekanntlich bei vielen Patienten für die folgenden Tage einen bösen Kater heraufbeschwört.

Nach Peretti's Versuchen ist das Paraldehyd kein specifisches Heilmittel für Psychosen, auch kein Anästheticum für dauernd erregte Kranke, wohl aber ein Hypnoticum, ein Schlafmittel, das unter Umständen, bei leichten Depressionszuständen, die Heilung unterstützen kann. — Die Nachtheile des Mittels sind, dass baldige Gewöhnung eintritt und dass die Athemluft den unangenehmen Geruch desselben annimmt. Es wird am zweckmässigsten in 4procentiger wässeriger Lösung, die mit 10 % Zucker versüsst ist, dargereicht.

Dr. Langreuter hat in der Dalldorfer Irrenanstalt während acht Monaten Beobachtungen über die Wirkung des Paraldehyd gemacht und dasselbe in der Formel:

Paraldehyd 25,0, Ol. Olivar. pr. q. s. ad 50,0. Ol. Menth. pip. gutt. 5. gereicht. Die gewöhnliche Dosis war 6 g. Paraldehyd. Ausser schnell vorübergehenden Unregelmässigkeiten des Pulses, welcher immer etwas voller war, traten keine abnormen Erscheinungen auf. Die Respiration war, nach dem Einschlafen, tiefer und seltener. In der Regel trat der Schlaf nach 5 Minuten, spätestens nach $^1/_2$ Stunde ein. Bedingung für den günstigen Erfolg ist Ruhe der Umgebung und trat derselbe bei Tagesdosen in 61 %, bei Nachtdosen in 90 % ein. Wo kein Schlaf erzielt wurde, war doch Beruhigung erreicht, besonders bei aufgeregten Paralytikern und Epileptikern. Ebenso war die Wirkung bei Migräne und anderen nervösen Zuständen eine befriedigende. *(Durch D. Med. Zeit.)*

Ueber die Wirkung einiger neuer Arzneimittel. — In der unter Leitung des Prof. E. Maragliano stehenden medicinischen Klinik zu Genua sind im Schuljahr 1882 83 folgende Beobachtungen über die Wirkung einer Anzahl neuer Arzneimittel gemacht, die wir hier kurz zusammenstellen:

1) Quebracho und seine Alkaloïde, Aspidospermin und Quebrachin. Das Extr. Quebracho und das Quebrachin können nur dann auf die Verminderung der Respirationsfrequenz einen Einfluss haben, wenn es sich nicht um organische, sondern nur functionelle Athmungsstörungen handelt. Auch bei den acuten und chronischen Affectionen des Respirationsapparates und des Herzens können sie vorübergehende Besserung herbeiführen; die physiologische Athmungsfrequenz beeinflussen sie jedoch nicht merklich. Die beiden Alkaloïde vermögen die Pulsfrequenz bis auf 20 Schläge herabzusetzen und wird der mit dem Basch'schen Apparate gemessene Blutdruck fast gar nicht verändert.

Die erwähnte Wirkung trat besonders bei innerlicher Darreichung der Alkaloïde innerhalb 30 bis 40 Minuten, auf hypodermatischem Wege in 5 bis 10 Minuten ein. Das Aspidospermin und Quebrachin wurde in Pillen von 0,05 bis 0,10, — 0,25 bis 1,00 pro die angewandt, die mittlere innere Dosis betrug 0,40 bis 0,50 pro die; — die hohen Dosen erregen Ekel und Erbrechen. Das alkoholische Extract wurde zu 10 g. in einem indifferenten Vehikel dargereicht. — Bei den subcutanen Injectionen wurde von den Alkaloïden 0,05 bis 0,10 pro dosi benutzt und gefunden, dass bei einer Auflösung von 0,05 in 1,0 destillirtem Wasser keine localen Affectionen entstehen. — Bei astmathischen Anfällen ist die Injection, für die methodische Anwendung das Extract vorzuziehen.

2) Cotoïn und Paracotoïn ergaben bei acuten und chronischen Intestinalcatarrhen, zu 0,10 pro dosi und 1,0 pro die angewandt, grösstentheils negative Resultate.

Aehnliche Erfolge hatte Cattani nach Gaz. degli Ospit. 65. 1883, in beinahe 100 Fällen von Diarrhöen, vom einfachen Catarrh bis zu

den schweren ulzerösen Enteritiden der Phthisiker und Pellagrösen etc. und glaubt derselbe, dass den obigen beiden Mitteln nur ein historischer Werth verbleiben werde.

3) Nitroglycerin wurde in Fällen von hysterischer Dyspnöe und chronischem Krampf der Respirationsmuskeln angewendet und betrug die Dosis 5 Tropfen einer 1 % alkoholischen Lösung, welche Darreichung allmählich auf 40 Tropfen gesteigert wurde. Der Erfolg war zweifelhaft und scheint hiernach das Mittel nicht den Ruf zu verdienen, den man ihm verschaffen will.

4) Convallaria, als wässriges und alkoholisches Extract und seine Derivate Convallarin und Convallamarin. Dieselben wurden in 13 Fällen von Herzaffectionen (Klappenfehler, besonders der Mitralis, alle mit den Symptomen der unzulänglichen Herzthätigkeit) zur Anwendung gebracht und gut vertragen. In 9 Fällen war der Erfolg günstig und in einigen dem der Digitalis überlegen; in 4 Fällen zeigte sich keine Wirkung, doch blieb dieselbe auch bei Digitalis aus. Am wirksamsten zeigte sich das Convallamarin. — Bei methodischer Anwendung vermehren sie die Urinabsonderung und erniedrigen die Puls- und Respirationsfrequenz, ohne sie sonst zu alteriren. Der Versuch, die Steigerung der Urinsecretion zur Resorption von pleuritischen Exudaten zu benutzen, misslang in den dazu ausgewählten 9 Fällen.

Die verabreichten Dosen waren: 1 bis 2 g. Extract in einem indifferenten Vehikel pro die, von Convallarin und Convallamarin 0,25 bis 1,0 pro die (0,50 genügte in den meisten Fällen) in Pillen zu 0,05.

5) Resorcin, angewandt bei verschiedenen fieberhaften Affectionen (bei acutem Gastrokatarrh, Intermittens, Phthisis, Typhus) in Dosen von 2—3 g., hatte keinen sonderlichen Erfolg.

6) Chinolinum tartaricum und hydrochloricum erregte Erbrechen, zeigte aber keine antipyretische Wirkung.

7) Pilocarpin setzte stets den Blutdruck herab und dürfte daher bei Affectionen mit drohender Herzschwäche, wie bei Diphtherie, nur mit grosser Vorsicht anzuwenden sein. *(Durch D. Med. Zeit. 43. 1883.)*

Kaïrin als Antipyreticum. — Dr. Merkel hat in 3 Fällen von Lungenphthisis, 3 Fällen von kroupöser Pneumonie, je 1 Falle von Pleuritis, Endokarditis, Anämie, Scharlach und 9 Fällen von Abdominaltyphus, zusammen 19 Fällen, welche ausschliesslich mit Kaïrin behandelt worden waren, sorgfältige Beobachtungen gemacht, die ihn zu den folgenden Schlüssen gelangen liessen:

1) Das Kaïrin ist ein sehr mächtiges, wo nicht das mächtigste innerlich zu gebende Antipyreticum.

2) Es erniedrigt jede Fiebertemperatur, doch hängt die Tiefe des Abfalls nicht nur von der Grösse der Gabe, sondern sehr wesentlich

von der Constitution der Patienten und der fiebererregenden Ursache ab.

3) Der Fieberabfall erfolgt im allgemeinen ohne Kollaps oder sonstigen unangenehmen Nebenerscheinungen und wird subjectiv sehr gut vertragen.

4) Soll die Temperaturerniedrigung fixirt werden, so müssen der ersten grösseren Dosis mehrere kleine nachfolgen, deren Grösse und Zahl in vielen Fällen ein für allemal ausprobirt werden, in zahlreichen anderen Fällen aber von Tag zu Tag nur durch Temperaturmessungen bestimmt werden kann, weshalb letztere häufig anzustellen empfohlen werden muss.

5) Das Hauptfeld für die Kaïrinbehandlung, wie eigentlich für jede methodische antipyretische Behandlung, bilden Krankheitszustände mit continuirlichem Fieber, bei welchen Herz und Lungen nicht in erster Linie belastet sind.

6) Einen Einfluss auf den Krankheitsverlauf scheint das Kaïrin nicht zu haben; doch können hier nur grössere Beobachtungsreihen, als bis jetzt zu Gebote stehen, entscheiden. *(Durch Deutsche Med. Zeit. 44. 1883.)*

Natrum benzoicum soll nach den Mittheilungen von W. P. Watson vom New-Yersey-Kinderhospital, geradezu überraschende Wirkungen haben bei allen Arten von Gastroenteritis, vor allem bei Dysenterie, Cholera und Darmkolik. Dasselbe wird $^1/_2$ bis 1stündlich in Gaben bis zu 1,0 g. gereicht und soll schon mit wenigen Grammen der beste Erfolg erzielt worden sein.

Gegen Warzen. Fonssagrives empfiehlt gegen Hautwarzen den längern innern Gebrauch von Magnesia (!) und behauptet, dass es kein Mittel gebe, welches, wenn auch auf eine unerklärliche Weise doch sicher wirke, als dieses. Man habe schon öfter den Effect bei mit Warzen behafteten Magenkranken beobachtet, denen gegen dies letztere Leiden Magnesia längere Zeit verabreicht worden sei. Die Warzen blätterten allmählich ab und verschwanden nach 2—3 Monaten. — Dagaud schreibt vor: Citronenscheiben 8 Tage lang in Weinessig zu maceriren, welchen man in dieser Zeit 2 bis 3mal erneuert. Dann werde ein Stückchen von dieser so präparirten Citronenscheibe auf die Warze gelegt und, wenn es trocken geworden, was nach Verlauf von ca. 9 Stunden der Fall sei, durch ein frisches ersetzt und dies 4 bis 5mal wiederholt. Es soll dann die Warze vollständig aus ihrer Umgebung herausgelöst und gewissermaassen durch „Abpflücken" zu beseitigen sein. — Dr. Hyde in Philadelphia verwendet folgendes Mittel: Extr. Cannabis ind. 0,60, Acid. salicylicum 1,20, Collodium 32,0 mit dem er die Warzen täglich bestreichen lässt. Vidal lässt diese Excrescenzen mit schwarzer Seife bestreichen, die Nacht über einwirken und dies 14 Tage lang wiederholen. *(Durch d. Med. Zeit. 44. 1883.)* *P.*

Nahrungs- und Genussmittel, Gesundheitspflege. — **Wein:** J. Moritz hat eine Anzahl, aus zuverlässiger Quelle (K. Neuland und Bürgerspital in Würzburg) bezogener Frankenweine nach den üblichen Methoden untersucht und dabei gefunden, dass zwischen den Einzelbestandtheilen im Mittel folgende Verhältnisse obwalten: Extract zur Asche 100 : 10,3; Asche zur Phosphorsäure 100 : 15; freie Säure zur Asche 10 : 3,4; freie Säure zum Glycerin 1 : 1,3; Alkohol zum Glycerin 100 : 9,3. Der Gehalt an Extract wurde nach Abzug der freien Säure im Mittel zu 1,44 Proc. ermittelt. Mit 2 Ausnahmen erwiesen sich die untersuchten Weine als optisch inactiv. *(Zeitschr. f. anal. Ch. 22, 513.)*

B. Landmann empfiehlt zur Bestimmung der Essigsäure im Weine das folgende, durch zahlreiche Controlanalysen belegte Verfahren: In einem etwa 300 C.C. fassenden, mit doppelt durchbohrtem Stopfen verschlossenen Kolben werden 50 C.C. Wein unter Zusatz einer Messerspitze voll Tannin (um das Schäumen zu verhüten) zum Kochen erhitzt und während des Siedens Wasserdämpfe eingeleitet, welche in einem zweiten Kolben durch lebhaftes Kochen entwickelt und durch ein nach unten zu etwas verengtes, in die eine Oeffnung des Stopfens eingefügtes Glasrohr auf den Boden des ersteren Kolben geleitet werden. Die entweichenden Dämpfe werden durch ein in die zweite Oeffnung des Destillationskolbens eingefügtes Rohr in einen Liebig'schen Kühler geleitet und das Destillat in einem Kolben gesammelt. Die gesammte Essigsäure ist übergetrieben, sobald 200 C.C. Destillat übergegangen sind. Hierzu soll nur ein Zeitaufwand von höchstens $^3/_4$ Stunden erforderlich sein. Der Säuregehalt des Destillats wird durch Titration mit einem Normal-Alkali ermittelt und auf Essigsäure berechnet. *(Zeitschr. f. anal. Ch. 22, 516.)*

Bier: E. Borgmann hat durch Untersuchung verschiedener Lager- und Exportbiersorten das Verhältniss zwischen Glycerin und Alkohol im Bier ermittelt. Zur Bestimmung des Alkohols diente die Destillationsmethode, nachdem die Kohlensäure durch Schütteln entfernt war. Die Glycerinbestimmungen wurden ähnlich wie bei Süssweinen ausgeführt. Zu letzterem Zwecke lässt Verf. 100 C.C. Wein in einer Porzellanschale mit etwas Quarzsand zur Trockne verdampfen, die zurückbleibende syrupartige Masse nach und nach mit einem abgemessenen Volum absoluten Alkohols (100—150 C.C.) ausziehen und die Auszüge in einem geräumigen Kolben vereinigen. Zu diesem Auszuge sind sodann auf 1 Thl. des angewendeten Alkohols $1\frac{1}{2}$ Thle. Aether zuzusetzen und die Mischung so lange der Ruhe zu überlassen, bis dieselbe vollkommen klar geworden ist. Die klare Lösung ist hierauf abzugiessen, der Rückstand mit Alkohol-Aether nachzuspülen, die vereinigten Lösungen durch Destillation vom Aether-Alkohol zu befreien und in dem Destillationsrückstande dann in der üblichen Weise das Glycerin durch Eindampfen mit Aetzkalk etc. (vgl. dieses Archiv. B. 214, S. 72) zu bestimmen. Bei

der Untersuchung von 22 Biersorten fand E. B., dass das gegenseitige Verhältniss gewissen Glycerin und Alkohol nur in engen Grenzen schwankt:

	Alkohol.	Glycerin.
Maximum . . .	100	5,497
Minimum . . .	100	4,140
Mittel	100	4,803.

Durch Bestimmung des Alkohol- und Glyceringehalts ist somit in den meisten Fällen die Möglichkeit gegeben, selbst einen nicht sehr bedeutenden Zusatz von Sprit oder Glycerin in damit versetzten Bieren zu erkennen. *(Zeitschr. f. anal. Ch. 22, 532.)*

Kleinert hat von Neuem die allen Practikern wohl bekannte Thatsache constatirt, dass die halymetrische Methode der Bestimmung des Alkohols etc. im Biere derjenigen Zuverlässigkeit ermangelt, welche man von analytischen Methoden im Allgemeinen zu fordern berechtigt ist. Diese Probe gründet sich bekanntlich darauf, dass 100 Thle. Wasser bei 15⁰ 36 Thle. Kochsalz auflösen, Alkohol dagegen so gut wie gar nichts davon aufnimmt. Eine Flüssigkeit vermag daher um so weniger an Kochsalz zu lösen, je reicher sie an Alkohol ist. Sättigt man daher das zu prüfende Bier mit Kochsalz, so kann man aus der Menge des gelösten Salzes, unter Zuhülfenahme von Tabellen, annähernd den Alkoholgehalt desselben ermitteln. *(Zeitschr. f. anal. Ch. 22, 505.)*

Theodor Schwarz beantwortet die Frage, ob Altbier (ein dem Berliner Weissbier oder der Leipziger Gose ähnliches Getränk) Messing zu lösen vermag (in Folge eines Verbotes der Dortmunder Polizei: dieses Bier durch Messinghähne zu verzapfen) dahin, dass die Einwirkung desselben auf dünnes Messingblech, selbst während längerer Zeit, so ausserordentlich gering ist, dass die aufgelösten Metallmengen in sanitärer Beziehung nicht in Betracht kommen können. Nach 7tägiger Einwirkung dieses Bieres auf dünne Messingplatten hatten letztere nur 0,0006 bis 0,0011 g., nach 14tägiger Einwirkung 0,0014 bis 0,0017 g. an Gewicht abgenommen. *(Repert. d. anal. Chem. 3, 291.)*

Milch: P. Vieth hat die Brauchbarkeit der von Behrend und Morgen, von Clausnizer und Mayer, von Hehner, sowie von Fleischmann und Morgen aufgestellten Tabellen zur Berechnung des Trockensubstanzgehaltes der Milch aus dem specif. Gewicht und dem Fettgehalt auf ihre Brauchbarkeit practisch geprüft. Das Resultat der betreffenden Arbeit fasst derselbe in folgenden Sätzen zusammen: Für alle Fälle, in welchen eine Werthbestimmung der Milch wünschenswerth oder nothwendig, eine eingehende analytische Untersuchung aber überflüssig oder unmöglich ist, empfiehlt sich die Bestimmung des spec. Gewichts und des Fettgehalts und die Berechnung des Trockensubstanzgehaltes unter Anwendung der Tabelle von Fleischmann und Morgen. Das spec. Gewicht ist mit Hülfe

Spec. Gewicht	Dem procentischen Fettgehalt von														
	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0	2,2	2,4	2,6	2,8	3,0
	entspricht ein Trockensubstanzgehalt von														
1,028	7,6	7,8	8,1	8,3	8,5	8,8	9,0	9,3	9,5	9,7	10,0	10,2	10,4	10,7	10,9
1,029	7,9	8,1	8,3	8,6	8,8	9,1	9,3	9,5	9,8	10,0	10,2	10,5	10,7	10,9	11,2
1,030	8,1	8,3	8,6	8,8	9,0	9,3	9,5	9,8	10,0	10,2	10,5	10,7	10,9	11,2	11,4
1,031	8,4	8,6	8,9	9,1	9,3	9,6	9,8	10,0	10,3	10,5	10,7	11,0	11,2	11,4	11,7
1,032	8,6	8,9	9,1	9,3	9,6	9,8	10,0	10,3	10,5	10,8	11,0	11,2	11,5	11,7	11,9
1,033	8,9	9,1	9,4	9,6	9,8	10,1	10,3	10,6	10,8	11,0	11,3	11,5	11,7	12,0	12,2
1,034	9,1	9,4	9,6	9,9	10,1	10,3	10,6	10,8	11,0	11,3	11,5	11,7	12,0	12,2	12,4
1,035	9,4	9,6	9,9	10,1	10,3	10,6	10,8	11,0	11,3	11,5	11,7	12,0	12,2	12,4	12,7
1,036	9,7	10,0	10,1	10,4	10,6	10,8	11,1	11,3	11,5	11,8	12,0	12,3	12,5	12,7	13,0

Spec. Gewicht	Dem procentischen Fettgehalt von														
	3,2	3,4	3,6	3,8	4,0	4,2	4,4	4,6	4,8	5,0	5,2	5,4	5,6	5,8	6,0
	entspricht ein Trockensubstanzgehalt von														
1,028	11,1	11,4	11,6	11,8	12,1	12,3	12,5	12,8	13,0	13,2	13,5	13,7	13,9	14,2	14,4
1,029	11,4	11,6	11,9	12,1	12,3	12,6	12,8	13,0	13,3	13,5	13,7	14,0	14,2	14,4	14,7
1,030	11,6	11,9	12,1	12,4	12,6	12,8	13,1	13,3	13,5	13,8	14,0	14,2	14,5	14,7	14,9
1,031	11,9	12,2	12,4	12,6	12,9	13,1	13,3	13,6	13,8	14,0	14,3	14,5	14,7	15,0	15,2
1,032	12,2	12,4	12,6	12,9	13,1	13,3	13,6	13,8	14,0	14,3	14,5	14,7	15,0	15,2	15,4
1,033	12,4	12,7	12,9	13,1	13,4	13,6	13,8	14,1	14,3	14,5	14,8	15,0	15,2	15,5	15,7
1,034	12,7	12,9	13,1	13,4	13,6	13,8	14,1	14,3	14,5	14,8	15,0	15,2	15,5	15,7	16,0
1,035	12,9	13,2	13,4	13,6	13,9	14,1	14,3	14,6	14,8	15,0	15,3	15,5	15,7	16,0	16,2
1,036	13,2	13,4	13,7	13,9	14,1	14,4	14,6	14,8	15,1	15,3	15,5	15,8	16,0	16,2	16,5

(Forsch. auf. d. Geb. d. Viehf. III. 248.)

des Lactodensimeters zu bestimmen, das Fett dagegen nach Soxhlet's Aetherextractionsmethode, welche absolut genaue, oder mittelst des Marchand'schen Lactobutyrometers, welches etwas weniger zuverlässige Resultate giebt.

G. Recknagel führt die Eigenthümlichkeit der Milch, nach dem unmittelbaren Verlassen des Euters, ganz abgesehen von einer etwaigen Temperaturdifferenz, ein um 0,5 — 1° Quevenne niedrigeres spec. Gewicht zu zeigen als nach einigem Stehen, auf das Quellen des Caseïns in der Milch zurück. R. hat festgestellt, dass in der Milch 2 — 3 Stunden nach dem Melken ein Verdichtungsprocess beginnt, welcher sich bei 15° C. zwei Tage hindurch mit abnehmender Geschwindigkeit fortsetzt. Durch Abkühlen unter 15° C. kann diese Verdichtung beschleunigt werden. Die volle Verdichtung und damit das vollständig normale specifische Gewicht tritt ein, wenn man die Milch 6 Stunden lang auf 5° C. oder darunter abkühlt *(Milchztg. 12)*.

J. Uffelmann sucht den Nachweis des Zusatzes kleiner Mengen Wassers zur Milch durch die Ermittelung von Ammoniak, salpetriger Säure[1] und Salpetersäure, welche sich in der Milch normal nicht vorfinden, zu führen. Zu diesem Zwecke werden 350 C.C. Milch mit soviel verdünnter Essigsäure versetzt, bis alles Caseïn ausgefällt ist, und dann filtrirt. Zu 100 C.C. des Filtrats setzt man alsdann 3 Tropfen Salzsäure zu, kocht auf und filtrirt abermals nach dem Erkalten. 50 C.C. des nunmehr gewonnenen Filtrats werden hierauf mit reiner Kalilauge schwach alkalisch gemacht, filtrirt und der Destillation unterworfen. Das Destillat ist mit Nessler'schem Reagens auf Ammoniak zu prüfen.

Der Rest des ursprünglichen, nach dem Zusatz von Essigsäure erhaltenen Filtrats (etwa 150 C.C.) kocht man, filtrirt von Neuem und prüft je 30 C.C. des erkalteten Filtrats mit Metadiamidobenzollösung und mit Jodzinkstärkekleister auf salpetrige Säure.

Den noch übrigen Rest des Filtrats (etwa 90 C.C.) verwendet man zur Prüfung auf Nitrate mittelst Diphenylamin. Zu diesem Zwecke löst man ein linsengrosses Stück Diphenylamin in einer Porcellanschale in 1,5 C.C. reinster, concentrirter Schwefelsäure und fügt zu dieser Lösung einige Tropfen des Milchfiltrats hinzu. Bei Gegenwart von ziemlich viel Salpetersäure zeigt sich augenblicklich ein bläulicher Streifen, der an Intensität rasch zunimmt. War dagegen sehr wenig Salpetersäure vorhanden, so tritt die Blaufärbung erst nach einiger Zeit ein. Tritt keine Blaufärbung ein, so dampft man das Milchfiltrat auf $^1/_3$ ein und prüft nach dem Filtriren von Neuem in der nämlichen Weise. Ergiebt sich abermals ein negatives Resultat, so engt man bis auf $^1/_{10}$ des ursprünglichen Volums ein

---

*) Normales Trinkwasser ist ebenfalls frei von Ammoniak und salpetriger Säure. Ref.

Name des Gewürzpulvers	Alkohol. Extract aus der Differenz des bei 100° getrockneten Rückstandes	Alkohol. Extract durch Eintrocknen des Auszugs bei 100° C.	Differenz: ätherisches Oel und Wasser	Asche Proc.
Schwarzer Pfeffer.				
Penang I.	25,455	12,904	12,551	4,591
Penang II. . . .	24,932	12,110	12,822	4,150
Sumatra	22,696	10,458	12,238	4,412
Singapore	22,299	11,183	11,277	4,421
Aleppo	21,328	10,732	10,596	3,271
Weisser Pfeffer.				
Batavia	21,841	9,511	12,330	0,911
Singapore	21,018	9,250	11,768	0,910
Penang	19,913	9,044	10,869	1,544
Zimmt.				
Ceylon I. Qual. . .	22,957	13,681	9,276	3,998
- II. - . .	21,835	12,120	9,715	3,601
- III. - . .	21,551	11,490	9,061	3,693
- IV. - . .	20,403	11,284	9,119	3,289
Japan I. Qual. . .	27,523	14,776	12,757	4,331
- II. - . .	23,476	10,963	12,513	4,685
Padang	32,615	21,903	10,712	3,520
China	26,156	12,570	12,586	1,858
Java	19,185	8,277	10,908	4,165
Cassia cinnam. . .	19,864	7,659	12,205	2,066
- vera . . .	18,149	8,317	8,832	5,365
Muskatblüthe.				
Banda (roth) . . .	55,709	36,567	19,142	1,810
Padang	53,591	37,159	15,432	3,172
Pamanoekan . . .	53,259	37,234	16,025	1,740
Padang (in einander gesteckt) . . .	48,477	34,961	13,516	2,093
Banda (weiss) . .	48,271	30,423	17,848	1,511
Penang	45,051	31,118	14,933	1,550
Nelken.				
Penang	48,701	25,036	23,665	4,402
Amboina	47,694	20,217	27,477	5,210
Zanzibar	39,174	15,458	23,716	5,461
Piment.				
Ohne Bezeichnung .	22,459	9,964	12,495	3,053

(Zeitschr. f. anal. Ch. 22, 535).

und prüft von Neuem. Tritt auch in letzterem Falle, selbst nach einiger Zeit keine Blaufärbung ein, so ist der Milch entweder kein Wasser zugefügt oder letzteres war frei von Nitraten. Für den erfolgten Wasserzusatz ist somit nur das positive Resultat der Untersuchung beweisend, während das negative Resultat noch nicht den Nichtzusatz von Wasser darthut. *(Vierteljahrschr. f. öffentl. Gesundheitspflege 15, 663).*

Butter. R. Sendtner sieht sich veranlasst, auf Grund seiner Butteruntersuchungen nach der Methode von Reichert (vgl. Arch. B. 14, S. 163) den unteren Grenzwerth im Verbrauche von $^1/_{10}$-Normalnatronlauge etwas tiefer zu setzen, als bisher angenommen war. S. lässt bei Anwendung von 5 g. Butter (nach Reichert 2,5 g. = 12,5 — 14 C.C. $^1/_{10}$-Normalnatronlauge), vorbehaltlich weiterer Mittheilungen, für reine Butter einen Verbrauch von 24 C.C. $^1/_{10}$-Normalnatronlauge noch als normal gelten. Eine Zahlenangabe für die Menge des Verfälschungsmittels kann auch nach obiger Methode nur annähernd gegeben werden. *(Vortrag auf d. Vers. bayer. Chemik.)*

Gewürze. E. Borgmann veröffentlicht eine Anzahl Analysen der gebräuchlichsten Handelssorten von Gewürzen. Von dem möglichst fein gemahlenen Gewürzen gelangten je circa 5 g. in dem von Wolff modificirten Tollens'schen Extractionsapparate zur Extraction. Der extrahirte Rückstand wurde in einem Wassertrockenschranke bis zum constanten Gewichte getrocknet, das alkoholische Extract in einem weithalsigen Glase auf dem Wasserbade eingedampft und dann der Verdunstungsrückstand in einem Strome trockenen Leuchtgases ebenfalls bis zum constanten Gewichte getrocknet (s. S. 959).

E. S.

Nachweis von Chloral in Vergiftungsfällen ist besonders deshalb keine leichte Aufgabe, weil Erscheinungen an den Geweben der ersten Wege fehlen und die Autopsie daher dem Arzte keinen Anhaltspunkt bezüglich der Art einer stattgehabten Vergiftung in solchem Falle gewährt. Casali macht darauf aufmerksam, dass das Bedenkliche dieser Sachlage noch dadurch erhöht wird, dass die forensische Chemie bis heute kein sicheres Mittel besitzt, um in Vergiftungsfällen mit Chloral dieses isoliren und seine Identität mit der nöthigen Bestimmtheit feststellen zu können, so dass in dieser Richtung eine förmliche Herausforderung für einen Giftmörder liegt, sich zu seinen verbrecherischen Zwecken des Chlorals zu bedienen. Unter diesen Umständen hielt es Casali für angezeigt, alle bekannten Eigenschaften des Chlorals, so auch sein eigenartiges Verhalten gegen Aetzalkalien in der Absicht einer Verwerthung derselben zum toxicologischen Nachweis näher zu studiren. Er fand, dass Chloralhydrat in Wasser oder sehr verdünntem Weingeist gelöst sich gegen Ammoniak indifferent verhält, mit Aetzkali oder Aetznatron dagegen eine weisse Trübung hervorruft. Beim ruhigen Stehen sondert sich aus der Mischung am Boden des Gefässes eine Art von Emulsion

ab, welche sich jedoch später klärt und aufhellt. Alles spricht dafür, dass jene Trübung Folge einer Umsetzung des Chloralhydrats und des Aetzkali in Kaliumformiat und Chloroform sei. Wahrscheinlich gehen noch verschiedene andere Vorgänge nebenher, etwa ein Uebergang des Chloralhydrats in Chloral und Aufnahme des letzteren durch das entstandene Chloroform oder auch Verlust der Lösungskraft des Vehikels durch die Anwesenheit von Chloroform. Letztere Hypothesen gewinnen an Wahrscheinlichkeit durch die gemachte Erfahrung, dass die durch erwähnte Behandlung trüb gewordene Chloralhydratlösung durch Einleiten eines Kohlensäurestromes nach vorausgegangener Neutralisation mit Essigsäure in dem Maasse, als der Kohlensäurestrom, wie aus dem Geruche des entweichenden Gases zu erkennen, das Chloroform mit sich wegführt, sich wieder aufhellt. Jene trübe Emulsion für sich gesammelt verdunstet beim Erwärmen, ohne eine Spur von Rückstand zu hinterlassen. Die durch Alkalizusatz trüb gewordenen Chloralhydratlösungen geben beim Schütteln mit Aether oder Petroleumäther den trübmachenden Körper an jene ab und es sind diese Lösungen des letzteren in den genannten Flüssigkeiten im Wasserbade vollkommen flüchtig.

Diese Erfahrungen verwerthete Casali bei Untersuchung einer ihm übergebenen Milch auf Choralhydrat in der folgenden Weise. Die Milch wurde mit ihrem doppelten Volum Aether und einer concentrirten wässerigen Lösung von Kalihydrat wiederholt tüchtig durchgeschüttelt und dann in einem geschlossenen Gefässe einige Zeit hindurch der Ruhe überlassen. Sie wurde schon beim Schütteln durchscheinend und gelblich und es trennte sich die Mischung beim Stehen in eine untere wässerige Schicht, welche eine Lösung der wasserlöslichen Bestandtheile der Milch darstellte, und in eine obere ätherische, welche hellgelblich und sehr wenig getrübt erschien. Letztere wurde getrennt, die wässerige Lösung abermals mit Aether ausgeschüttelt und die vereinigten ätherischen Auszüge, welche ausser Fett sämmtliches in der Milch vorhanden gewesenes Chloralhydrat enthalten mussten, durch mit Aether angefeuchtetes Papier filtrirt und im Wasserbade bei 45^0 destillirt. In dem ätherischen Destillate wurde sodann das Chloralhydrat nachgewiesen und zu diesem Behufe ein Theil desselben, mit einem Drittel seines Volumens destillirtem Wasser gemengt, der freiwilligen Verdunstung des Aethers überlassen. Die hinterbleibende wässerige Flüssigkeit roch scharf nach Chloralhydrat, daneben nach Chloroform und Aether. Einige Tropfen davon liess man auf ammoniakalische, in einem Proberöhrchen befindliche und darin zuvor erwärmte Silberoxydlösung fallen, worauf sich alsbald an der Berührungsstelle beider Flüssigkeiten rings auf der Innenwand des Glases ein Spiegel von reducirtem Silber bildete, welcher sich späterhin weiter ausdehnte. Einige weitere Tropfen jener hinterbliebenen wässerigen Lösung wurden mit Fehling'scher Lösung behandelt, auf welche sie gleichfalls reducirend wirkten,

Man führte aber noch einen weiteren Controlversuch aus, indem man jenes oben erwähnte Destillat, anstatt es mit Wasser zu mengen und zu verdunsten, mit einem doppelten Gewicht Weingeist gemischt in einer mit Amianthdocht versehenen, unter eine tubulirte Glasglocke gebrachten Spirituslampe verbrannte, wobei natürlich dafür gesorgt war, dass durch einen Aspirator eine zum Unterhalten der Verbrennung hinreichende Luftmenge durch die Glocke gesaugt wurde. Dabei wurde letztere von aussen so stark abgekühlt, dass an ihrer Innenwand sich das bei der Verbrennung des Aetherweingeistes entstehende Wasser fortwährend condensirte. Während nach dem Erlöschen der Flamme der Rückstand stechend schmeckte und gleichzeitig nach Chloralhydrat und Chloroform roch, bildete sich um einen in die Atmosphäre der Glocke gebrachten, mit Ammoniaklösung befeuchteten Glasstab weisse Nebel und das flüssige Condensationsproduct zeigte sowohl entschieden saure Reaction, als auch gab es mit Silbernitratlösung einen Chlorsilberniederschlag. Die Ergebnisse waren nach jeder Richtung die nämlichen, wenn an Stelle des Aethers Petroleumäther benutzt wurde. Casali glaubt, dass es keine Schwierigkeit machen werde, mit Hülfe dieses Verfahrens Chloralhydrat sowohl in den verschiedensten Speisen, Getränken und Arzneimischungen, als auch im Inhalt von Magen und Darm selbst dann nachzuweisen, wenn seine Menge eine verhältnissmässig geringe ist. Handelt es sich um alkoholische Chloralhydratlösungen, so soll man besser zum Ziele kommen, wenn man solche mit Wasser und Aether mischt, zwei Drittel abdestillirt und mit dem Destillate dann die eigentlichen Untersuchungsoperationen vornimmt. Bei wässerigen Flüssigkeiten hat man nur darauf zu achten, dass durch den Alkalizusatz ihr specifisches Gewicht nicht über dasjenige des Chloroforms und Chloralhydrats steigt und damit die Trennung der Flüssigkeitsschichten nicht erschwert wird. *(Annali di Chimica applicata alla Farmacia ed alla Medicina. Vol. 77 Nr. 3.)* *Dr. G. V.*

Der Nachweis von Zucker im Harn gehört wohl zu denjenigen Arbeiten analytischer Art, welche jedem Apotheker schon mehr oder minder Schwierigkeiten bereitet haben. So glatt oft die Trommer'sche Probe bei manchem Harn verläuft, so wenig ist dieses bei jedem Harn der Fall. Die Erfahrung lehrt, dass häufig genug beim Zusatz des Harns zu der erhitzten alkalischen Kupfertartratlösung statt der erwarteten Reduction und Ausscheidung rothen Kupferoxyduls nur eine Entfärbung oder besser Missfärbung der Flüssigkeit eintritt, indem solche gelblich wird, aber dabei nahezu klar bleibt auch in solchen Fällen, wo man alle Veranlassung hat, an die Gegenwart von Glycose zu glauben. Ja sogar, wenn man einem derartigen Harn Traubenzucker zusetzt, verliert er dadurch nicht an seiner Renitenz gegenüber Fehling'scher Lösung. Man hat die Ursache dieses abnormen und für den Analytiker höchst lästigen

Verhaltens in den färbenden Stoffen des Harns, bald in seinem Gehalt an Schleim, Albuminoïden und sogenannten Extractivstoffen finden zu sollen geglaubt, allein mit Unrecht; denn wenn man auch die einen mit Thierkohle, die anderen mit basischem Bleiacetat beseitigt hat, so wird dadurch das Verhalten des so gereinigten Harns gegen alkalische Kupferlösung häufig genug kein anderes. Dagegen wird, wie Giacomo zeigt, der angestrebte Zweck vollständig erreicht, wenn man einen alkoholischen Auszug des Harns mit einer alkoholischen Chlorzinklösung versetzt und 4 Stunden der Ruhe überlässt, hierauf filtrirt und durch Verdunsten einengt. Jetzt wird, wenn der Harn zuckerhaltig oder absichtlich mit Zucker versetzt war, unter allen Umständen die charakteristische Reduction eintreten. Durch diese Behandlung mit Chlorzink wird aber nicht nur für die Prüfung auf Zucker freie Bahn geschaffen, sondern auch eine langgesuchte richtige Erklärung der erwähnten Anomalie ermöglicht. Man weiss nämlich durch die Untersuchungen von Mashke, dass Spuren von Kreatinin genügen, um alkalische Kupfertartratlösung gelb zu färben und nach längerer Zeit zu Trübung und Bildung eines weisslichen körnigen Niederschlags Veranlassung zu geben. Man weiss ferner, dass Kreatinin mit Chlorzink ein unlösliches Doppelchlorür bildet. Hieraus erwächst eine Berechtigung zu dem Schlusse, dass der Nachweis von Glycose im Harn immer dann misslingt, wenn letzterer Kreatinin enthält, da solches mit seinem 10000 fachen Gewicht Kupferoxyd eine durch Zucker nicht mehr reducirbare Verbindung eingeht. Dass diese Auffassung richtig sei, wird durch die Erfahrung bestätigt, dass in solchen Harnen die erwartete Zuckerreaction mit Kupferlösung dann eintritt, wenn so viel von letzterer im Ueberschuss zugesetzt wird, dass das vorhandene Kreatinin zur Bindung sämmtlichen Kupfers nicht mehr ausreicht, sondern eine der Reduction durch Zucker jetzt zugängliche Menge Kupfersalz übrig bleibt. In praxi wird man also in dubiösen Fällen entweder mit einem grossen Ueberschusse von Fehling'scher Lösung oder mit vorheriger Ausfällung des Kreatinins durch Chlorzink sich zu helfen wissen. *(Annali di Chimica applicata alla Farmacia ed alla Medicina, Vol. 77 Nr. 3.)* *Dr. G. V.*

Die Entdeckung fremder Oele im Olivenöl ist eine gleichzeitig wichtige und schwierige Aufgabe. Sind doch schon von wissenschaftlichen und industriellen Gesellschaften grosse Preise zur Bewerbung ausgeschrieben worden, um dieselbe ihrer Lösung entgegenzuführen, ohne dass eine allseitig nach Einfachheit und Zuverlässigkeit befriedigende Methode gefunden wäre. Auch Serra Carpi beschäftigt sich mit Untersuchungen über diesen Gegenstand und er hat ein durchaus eigenthümliches Verfahren ersonnen, welches obgleich auch nur von relativem Werthe, doch in vielen Fällen den gewünschten Aufschluss zu geben vermag und in seiner Anwendung

keine Schwierigkeiten bietet. Er hat nämlich die Erfahrung gemacht, dass von all den Oelen, welche zur Fälschung des Olivenöles dienen, wie Sesamöl und das Baumwollsamenöl, keines im erstarrten Zustande bei niederen Temperaturgraden eine solche Härte und rückwirkende Festigkeit besitzt, wie das Olivenöl selbst. Allerdings finden in dieser Beziehung, und dieses ist eine Schattenseite der empfohlenen Methode, erhebliche Unterschiede zwischen den einzelnen Sorten von Olivenöl selbst statt, allein immerhin ist die Härte des letzteren unter allen Umständen sehr viel beträchtlicher, als diejenige der Zusatzöle. Die Temperatur, bei welcher die betreffenden Versuche angestellt wurden, war — 20° und zwar wurde die Härte bestimmt, nachdem jene Temperatur drei Stunden lang eingewirkt hatte. Zur Bestimmung der Festigkeit diente ein cylindrisches, unten in einen rechten Conus endigendes Eisenstäbchen von 1 cm. Länge bei 2 mm. Durchmesser, auf welches ein in Grammen zu bemessender Druck solange senkrecht wirkte, bis dasselbe seiner ganzen Länge nach in das erstarrte Oel eingedrungen war. Dieser Druck betrug beim besten Olivenöl 1700 g., bei anderen Sorten weniger, aber immer über 1000 g., bei Baumwollsamenöl um 25 g. Wird letzterem Olivenöl zugesetzt, so steigt die Härte um so rascher und bedeutender, je näher man dem reinen Olivenöl kommt. Es ist für die Mischung von diesen beiden Oelen eine Härtescala construirt worden, welche, wenn die Härte der zur Mischung verwendeten Sorte Olivenöl für sich bekannt ist, gestattet, aus der constatirten Härte der Mischung sofort die Grösse des erfolgten Zusatzes von Baumwollsamenöl zu erkennen, wie Figura zeigt:

Zusammensetzung:	Härtegrad in Grammen:	Farbe nach 3stündigem Erstarrtsein:
Reines Olivenöl	1270—1400	Rein weiss.
5 % Baumwollöl	950—1200	Hellweisslich.
10 % „	850—920	Weisslich.
20 % „	750—800	Weisslichgrün.
25 % „	60—71	Hellgelblichgrün.
50 % „	51—56	Gelblichgrün.
75 % „	33—36	Bernsteingelblich.
Reines Baumwollöl	25	Bernsteingelb.

Für die übrigen Zusatzöle wird der Autor ähnliche Tabellen noch ausarbeiten. *(Annali di Chimica applicata alla Farmacia ed alla Medicina. Vol. 77, Nro. 3.)* *Dr. G. V.*

Eine Farbenreaction des Amylalkohols, welche unter Umständen geeignet ist, denselben im Weingeist und im Chloroform nachzuweisen, beschreibt Vitali. Es ist bekannt, dass eine Mischung von viel Schwefelsäure und sehr wenig Amylalkohol eine rothe, allmählich intensiver werdende und beim Erwärmen ins Braune übergehende Färbung annimmt. Anders verläuft die Sache, wenn bei

gewöhnlicher Temperatur und mit einem relativ grösseren Amylalkoholzusatz operirt wird. Gleiche Volumina Amylalkohol und Schwefelsäure lassen eine schmutzigrothe Färbung entstehen; fügt man jetzt noch einmal das nämliche Volumen Amylalkohol hinzu, so geht die Farbe in Kirschroth und Violett über, um auf Zusatz von 5 — 6 weiteren Volumtheilen Amylalkohol azurblau und beim Zugiessen noch grösserer Mengen grün zu werden. Ein Aetherzusatz lässt die verschiedenen Farben noch brillanter erscheinen. Dampft man die grün gefärbte Flüssigkeit ab, so nimmt sie besonders an den Wandungen der Schale wieder eine blaue und violette Färbung an. Die gleichen vorbeschriebenen Farbenerscheinungen treten auf, wenn man in einer Porzellanschale eine kleine Menge concentrirter Schwefelsäure mit viel Amylalkohol überschichtet und, nachdem man an der Berührungsfläche eine rothbraune Zone beobachtet hat, mit einem Glasstabe die Schwefelsäure sehr langsam aufrührt, wo dann alle jene bezeichneten Färbungen in der erst angegebenen Reihenfolge allmählich sich entwickeln. Es ergiebt sich aus dem Angeführten, dass diese Farbenreaction nur dann zum Nachweis von Amylalkohol im Weingeist oder Chloroform verwerthet werden kann, wenn die Menge des ersteren nicht eine relativ sehr geringe ist. Anderenfalls benutzt man, wenn es sich um den Nachweis von Amylalkohol im Weingeist handelt, das Trennungsverfahren von Bettelli, welches darin besteht, dem zu prüfenden Weingeist Chloroform beizumischen und letzteres wieder vollständig durch Wasser auszufällen, wobei der Amylalkohol sich in dem ausgeschiedenen Chloroform befindet und bei dessen freiwilligem Verdunsten zurückbleibt, worauf man zur Hervorrufung oben beschriebener Farbenreaction schreitet. *(L'Orosi. Anno VI, Nr. 10, pag. 327.)* *Dr. G. V.*

Platinjodid als Reagens auf organische Substanz im Trinkwasser. Die von Field empfohlene Verwerthung der Reaction mancher organischer Substanzen auf eine verdünnte Lösung von Platinjodid in Kaliumjodid, die sich in der Entfärbung der rosenrothen Platinjodidlösung äussert, nach deren Intensität die Menge der organischen Substanz eines Trinkwassers beurtheilt werden kann, gab Albert R. Leeds Veranlassung zu Controlversuchen, durch welche die Brauchbarkeit der Methode in Frage gestellt wird. Nach Field werden 100 ccm. des zu untersuchenden Wassers mit 50 ccm. einer Lösung von 1 Th. Platinjodid in 500 000 Th. einer sehr verdünnten Kaliumjodidlösung gemischt und der Grad der Entfärbung nach 48 Stunden beobachtet. Je nach der Menge der organischen Substanz wird die Färbung abgeblasst und kann die Reduction bis zur Ausscheidung von metallischem Platin gehen. Doch ist es nach Leeds nicht gleichgültig, ob der Versuch in zerstreutem Tageslicht oder in direktem Sonnenlicht vorgenommen wird, da in letzterem, vielleicht vermöge einer geringen Temperaturerhöhung die Reduction

eine stärkere ist. Dass bei der Reduction nicht die organische Substanz allein thätig ist, geht aus der Beobachtung hervor, dass die fragliche Platinjodidlösung ohne einen weiteren Zusatz im Sonnenlicht nach 48 Stunden ebenfalls eine merkliche Verminderung der Farbenintensität erleidet. *(Journ. Am. Chem. Soc. 74. New Remedies. October, pag. 309.)* *M.*

Scharfe Reaction auf Gallussäure. Beim Schütteln einer wässerigen Lösung von Gallussäure mit einer Lösung von Cyankalium entsteht eine lebhafte Rothfärbung, die bei ruhigem Stehen wieder verschwindet, beim Schütteln aber wieder in die ganze Flüssigkeitsmenge übergeht, während in der Ruhe nur die Oberfläche die Färbung beibehält. Das abwechselnde Erscheinen und Verschwinden der charakteristischen Färbung lässt sich 15 — 20 mal wiederholen, bis schliesslich dauernde Braunfärbung eintritt. Die Reaction, von Sidney Young empfohlen, lässt sich zum Nachweis kleiner Mengen Gallussäure im Tannin verwerthen, das in seinen verschiedenen Handelssorten variirende Mengen Gallussäure enthält. *(Chem. News. — New Remedies. October 1883, pag. 310.* *M.*

C. Bücherschau.

Chemisch-technische Untersuchungsmethoden der Gross-Industrie, der Versuchsstationen und der Handelslaboratorien, herausgegeben von Dr. F. Boeckmann, Chemiker der Solvay'schen Sodafabrik zu Whylen. Verlag von J. Springer in Berlin.

Das vorliegende Werk ist für den practischen Gebrauch im Laboratorium bestimmt, und zwar soll es ein zuverlässiges Nachschlagebuch sein für die gesammte practisch-analytische Thätigkeit der Fabriken, Versuchsstationen, Handelslaboratorien, Nahrungsmittel-Untersuchungsämter, gerichtlich-chemischen und hygienisch-chemischen Laboratorien. Obschon es nicht an Werken mangelt, die den einen oder den anderen Abschnitt der practischen Analyse in eingehender Weise behandeln, so giebt es bis heute doch kein Buch, welches, wie das vorliegende, sich die grosse Aufgabe gestellt hat, das ganze Gebiet der technisch-chemischen Analysen in der angedeuteten Ausdehnung zu umfassen. Die chemisch-technische Analyse von Julius Post, welche nahezu den gleichen Gegenstand wie das Boeckmann'sche Werk behandelt, beschränkt sich z. B. nur auf eine zuverlässige Zusammenstellung der im chemischen Fabrikbetriebe gebräuchlichen Untersuchungsmethoden. Der Herausgeber des vorliegenden Werkes hebt daher in dem Vorworte hervor, dass es sich in diesem neuen Buche um ein Nachschlagewerk handle, welches zum ersten Male das ganze Gebiet der „practischen" Analyse umfassen soll.

In dem ersten Theile des ersten Bandes werden zunächst in gedrängter Kürze die analytischen Operationen der chemischen Grossindustrie erörtert.

woran sich alsdann eine Beschreibung der in den Fabriklaboratorien gebräuchlichen wichtigeren analytischen Apparate, sowie eine kurze Besprechung der wichtigsten maassanalytischen Operationen anreiht. Der zweite Theil des ersten Bandes enthält dagegen eine detaillirte Darlegung der analytischen Arbeiten, welche in chemischen Fabriken behufs Werthschätzung der Rohmaterialien, Beurtheilung der Beschaffenheit der Zwischenproducte und Prüfung der fertigen Handelswaaren erforderlich sind. Obschon die Einzelartikel aus der Feder verschiedener, mitten in der analytischen Praxis stehender Fachleute stammen, so macht sich doch überall in erfolgreicher Weise das ernste Streben bemerkbar von den im Gebrauche befindlichen Untersuchungsmethoden nur diejenigen auszuwählen, welche sich in der Praxis durch Sicherheit und durch rasche und möglichst einfache Ausführbarkeit bewährt haben. In dieser durchaus zweckentsprechenden Weise wird in dem ersten Bande von Dr. Boeckmann besprochen: die Schwefelsäure, das Natriumsulfat, die Darstellung der Soda, die Soda selbst, der Sodarückstand, die kaustische Soda, die Salpetersäure, der Chlorkalk und die Explosivstoffe, von C. Kretzschmar die Pottasche und der Kalisalpeter, von Dr. E Scheele die Handelsdünger, von Dr. R. Nietzki die in der Theerfarbenfabrikation zur Verwendung kommenden Rohproducte und Halbfabrikate, die Theerfarbstoffe selbst und der allgemeine Gang für die chemische Untersuchung von Farbstoffen, sowie endlich von Dr. E. Büchner das Ultramarin.

Der zweite Band des Boeckmann'schen Werkes umfasst die Thonanalyse von Dr. C. Bischof, das Glas, den Kalkstein, den Kalk und Cement, die Brennmaterialien, das Steinkohlengas und das Eisen von Dr. Boeckmann, die übrigen Metalle von C. Balling, den Zucker von Dr. Boeckmann, das Bier von Dr. O. Mertens, die Weinanalyse von J. Nessler und M. Barth, Branntwein, Liköre und Essig von Dr. O. Mertens, die Fette von Dr. Boeckmann, die Seife von Dr. O. Mertens, die Futterstoffe von Dr. A. Stutzer, die Nahrungsmittel von Dr. O. Mertens, die Luft von Dr. Boeckmann, das Wasser von Dr. O. Mertens, die Bodenanalyse von Dr. A. Morgen, die Harnanalyse und endlich die gerichtlich-chemischen Untersuchungen von P. Jeserich.

Einzelne der Artikel, welche in dem zweiten Bande eine Erörterung gefunden haben, wie z. B. die Abschnitte über das Bier, die Fette, die Seife, das Wasser und die Nahrungsmittel, bleiben bezüglich der Gründlichkeit der Bearbeitung und der Sorgfalt in der Auswahl der Untersuchungsmethoden wesentlich gegen den ersten Band zurück. Nur ungern wird der Leser z. B. die Beschreibung des Nachweises freier Mineralsäuren im Essig mittelst Methylanilinviolett, die Bestimmung der Salpetersäure mittelst Indigolösung, die Bestimmung des Milchfettes mittelst des Marchand'schen Lactobutyrometers oder des Soxhlet'schen Aräometers, die Prüfung der Butter nach Reichert und noch manche andere, durch die Praxis bewährte Prüfungs- und Bestimmungsmethoden vermissen. Der Abschnitt über die Untersuchung der Nahrungsmittel, die kurze Besprechung der Harnanalyse und der gerichtlich-chemischen Untersuchungen, sowie noch einiges Andere hätte vielleicht ganz in Wegfall kommen können, da gerade über diese Gegenstände vortreffliche Specialwerke in reichlicher Auswahl vorliegen. An Stelle dieser Artikel hätte dann in dem Boeckmann'schen Werke, welches ja ein Nachschlagebuch für die gesammte practisch-analytische Thätigkeit der Fabriken etc. sein soll, Besprechung des Petroleums, des Paraffins, der Braunkohlentheeröle, der Schmiermaterialien, der Stärke, des Spiritus, der Presshefe, des Leims, des Leders und noch mancher anderer, practisch wichtiger, in den analytischen Werken meist nicht zu findender Dinge Platz finden können. Vielleicht entschliesst sich der Herr Herausgeber noch zur Veröffentlichung eines weiteren, mit alphabetischem Gesammtregister versehenen Bandes, in welchem die erwähnten Gegenstände und noch manches Andere, den practischen Chemiker Interessirende eine ebenso gründ-

liche und sachgemässe Erörterung findet, wie dies bei der grossen Mehrzahl der Artikel der beiden vorliegenden Bände der Fall ist.

Halle a/S. *E. Schmidt.*

Die Pflanzenstoffe in chemischer, physiologischer, pharmakologischer und toxikologischer Hinsicht. Für Aerzte, Apotheker, Chemiker und Pharmakologen bearbeitet von Dr. Aug. Husemann, weil. Professor der Chemie an der Kantonschule in Chur, Dr. A. Hilger, o. ö. Professor an der Universität Erlangen und Dr. Th. Husemann, Professor der Medicin an der Universität Göttingen. Zweite völlig umgearbeitete Auflage. In zwei Bänden. Dritte Lieferung (Bogen 43—62) S. 665—984. Berlin, Verlag von Julius Springer 1883.

Im speciellen Theile der zweiten Lieferung waren bereits einige Pflanzenstoffe, nach dem botanischen Systeme von Eichler geordnet, abgehandelt. Die vorliegende dritte Lieferung beginnt mit 5. Rhoeadinae und schliesst mit 17. Myrtiflorae; die Unterabtheilungen werden von den Familien gebildet. Bei den einzelnen Stoffen wird zunächst ein sehr vollständiger Literaturnachweis gegeben, dann Entdeckung, Vorkommen, Darstellung, Eigenschaften, Zusammensetzung, Verhalten gegen Reagentien, Wirkung und Anwendung besprochen. Den Opiumalkaloiden sind mehr als 100 Seiten gewidmet und bei den giftig wirkenden Stoffen den verschieden grossen Gaben, der Behandlung von Vergiftungen, dem Leichenbefunde und dem gerichtlich chemischen Nachweise besondere Beachtung geschenkt. Die weniger allgemein bekannten Pflanzenstoffe haben ebenfalls Berücksichtigung gefunden, so dass auch in Betreff der Vollständigkeit allen zu stellenden Anforderungen genügt ist.

Die vierte Lieferung soll sich im Druck befinden, so dass der Schluss dieses so schönen Werkes in nächster Zeit zu erwarten steht.

Bissendorf, November 1883. Dr. *R. Kemper.*

Supplement zu der zweiten Ausgabe der Pharmacopoe Germanica von Dr. B. Hirsch. II. Hälfte. Berlin 1883.

Von diesem Werke, dessen erster Theil im Octoberhefte des Archivs eine Besprechung gefunden hat, ist schon jetzt die zweite abschliessende Hälfte erschienen, welche den Charakter der früheren Lieferung nach jeder Seite hin beibehalten hat. Die Reichhaltigkeit des Buches tritt jetzt, wo es vollendet vorliegt, noch deutlicher hervor, umfasst es doch etwa 1200 einzelne Artikel. Mit vollem Rechte bezeichnet der Verfasser dasselbe als zuverlässiges Nachschlagebuch für bei uns zur Zeit nicht officinelle Arzneimittel. Er hat es sich in der That angelegen sein lassen, aus der ganzen, ihm ja in so ungewöhnlichem Grade bekannten und geläufigen Pharmacopoe — und sonstigen pharmaceutischen Literatur alles für den ins Auge gefassten Zweck Nützliche zusammenzutragen und in einer einheitlichen Behandlung vor Augen zu führen, welche ihrem Wesen nach übereinstimmt mit der von dem gleichen Autor für seine früher erschienene vergleichende Uebersicht zwischen unseren beiden Pharmacopoe-Ausgaben adoptirte. Wie weit er sich sein Ziel gesteckt hat, zeigt die Aufnahme von Artikeln wie Marmora, Mannites, Nihilum album, Odontine, Pancreatin, einer Reihe zusammengesetzter Pulver, Solutio Calcis oxysulfurati Vlemingkx, Spiritus Conii, 33 Syrupen, worunter Syrupus Calcis, Syrupus magistralis, Syrupus

Mannae cum Rheo, Syrupus Valerianae, Syrupus Sanitatis Berolinensis. Auch die Chemikalien sind nicht zu kurz gekommen, wie zwölf verschiedene Zinkpräparate beweisen. Von ganz besonderem Nutzen sind die angehängten Verzeichnisse und Tabellen, welche solche Lücken ausfüllen, deren Vorhandensein am Allerunangenehmsten empfunden wurde. Hat doch unsere neueste Pharmakopoe keinerlei Bestimmung darüber getroffen, wie es mit der Aufstellung, sowie mit der Maximaldosis derjenigen Mittel gehalten werden soll, welche nicht in der Pharmakopoe stehen, aber gleichwohl in den Apotheken vorhanden sind. Da giebt nun Hirsch's Supplement die erwünschten Winke, indem er in einer ersten Tabelle für die in sein Werk aufgenommenen Mittel nach den Angaben von zwölf verschiedenen Pharmakopöen die Maximaldosen zusammenstellt und in einer vorausgeschickten Notiz an der Hand der russischen Pharmakopöe die für Kinder verschiedenen Alters zulässigen Bruchtheile der Maximaldosen registrirt. Eine weitere Tabelle enthält diejenigen nicht officinellen Stoffe, welche als eigentliche Gifte anzusehen und dementsprechend aufzubewahren sind, eine dritte die Separanda. Ueber die vor Lichtzutritt zu schützenden Mittel, über diejenigen, welche zweckmässig nicht über ein Jahr aufbewahrt werden sollen, über die nicht vorräthig zu haltenden, sondern jeweils frisch zu bereitenden, über die specifischen Gewichte der aufgenommenen flüssigen Arzneikörper, sowie über die Löslichkeitsverhältnisse der chemischen Präparate geben weitere Zusammenstellungen Auskunft, während das am Schlusse befindliche Namenregister in sehr praktischer Weise mit dem Synonymenverzeichniss combinirt ist.

Heidelberg. *Vulpius.*

Chemisch-technische Mittheilungen der neuesten Zeit ihrem wesentlichen Inhalte nach zusammengestellt. Begründet von Dr. L. Elsner, fortgeführt von Dr. Fritz Elsner. Dritte Folge. Vierter Band. Der ganzen Reihe 32. Band. Die Jahre 1882 bis 1883. Halle a. S., Verlag von Wilh. Knapp. 1883.

Chemisch-technisches Repertorium. Uebersichtlich geordnete Mittheilungen der neuesten Erfindungen, Fortschritte und Verbesserungen auf dem Gebiete der technischen und industriellen Chemie mit Hinweis auf Maschinen, Apparate und Literatur. Herausgegeben von Dr. Emil Jacobsen. 1882. Zweites Halbjahr. Zweite Hälfte. Mit in den Text gedruckten Holzschnitten. Berlin, 1883. R. Gärtner's Verlagsbuchhandlung.

Ueber die vorstehend angezeigten Repertorien ist im Archiv schon wiederholt berichtet, auch dabei bemerkt worden, dass sie recht wohl Aufnahme in die pharmaceutischen Bibliotheken verdienen. Beide Werke verfolgen zwar in der Hauptsache denselben Zweck; das Jacobsen'sche Repertorium berücksichtigt aber mehr die technische und industrielle Chemie, die Elsner'schen Mittheilungen dagegen schmiegen sich mehr den Bedürfnissen des praktischen Apothekers an.

Dresden. *G. Hoffmann.*

Commentar zur Pharmacopoea Germanica editio altera. Herausgeben von Dr. Hermann Hager. Mit zahlreichen in den Text gedruckten Holzschnitten. Achte Lieferung. (2. Band, 1. Lieferung.) Berlin 1883. Verlag von Jul. Springer. Preis 2 Mark.

Die vorliegende achte Lieferung des Commentars beginnt mit Fructus Anisi und endet mit Hydrargyrum präcipitatum album. Die Artikel Fructus und

Herbae sind mit vielen und ganz vortrefflichen Abbildungen geschmückt. Die Quecksilberpräparate geben dem Verfasser zu vielem Tadel Veranlassung; unter Anderem erscheint derselbe sehr berechtigt betreffs der von der Pharmakopöe beliebten Beseitigung der vor Irrthum schützenden Adjective corrosivum und mite resp. rubrum und viride bei dem Chlorid und Chlorür resp. Jodid und Jodür des Quecksilbers. Das Hydrarg. bijodatum lässt die Pharmakopöe bei 100° trocknen; Verf. weist nach, dass das eine sehr gefährliche Anordnung ist, weil von dem äusserst giftigen Präparat schon weit unter dieser Temperatur merkliche Mengen verdunsten. Hydrarg. präcipitatum album soll an Wasser und Weingeist nichts Lösliches abgeben; diese Forderung ist unerfüllbar, besonders wenn das Auswaschen des Präparats genau nach der Pharmokopöe geschah. Dagegen kann sich Ref. der Kritik des Verf. bezüglich der Verunreinigung des Quecksilberjodids mit Arsen nicht anschliessen; die Pharmakopöe lässt nur arsenfreies Quecksilberchlorid zu; für ein daraus gefertigtes Präparat nochmalige Prüfung auf Arsen vorschreiben zu wollen, hätte also keinen Zweck.

Dresden. *G. Hoffmann.*

„Unsere modernen Mikroskope und deren sämmtliche Hilfs- und Nebenapparate für wissenschaftliche Forschungen, ein Handbuch für Histiologen, Geologen, Mediciner, Pharmaceuten, Chemiker, Techniker und Studirende von Otto Bachmann, königl. Lehrer an der Kreisackerbauschule in Landsberg a. L. Mit 157 Abbildungen im Text. München und Leipzig bei R. Oldenbourg. 1883."

Das vorliegende Werk ist weniger für erfahrene Mikroskopiker geschrieben, als für Diejenigen, welche solche werden wollen, und bietet keine ausführliche Theorie des mikroskopischen Sehens, aber genug für Diejenigen, welchen es neben Verfolgung praktischer Ziele an einer klaren Einsicht in die Bedingungen des Entstehens mikroskopischer Bilder gelegen ist. Vorzugsweise dient dasselbe praktischen Zwecken, indem es mit den Vorzügen und Mängeln der verschiedensten Mikroskope aus den hervorragendsten optischen Werkstätten unter Hinzufügung der Verkaufspreise bekannt macht. Es kann daher besonders als Rathgeber bei der Wahl eines neuen Instrumentes und zur Anleitung beim Gebrauche desselben empfohlen werden.

Es ist schwer, bei solchen Vorschlägen ganz unpartheiisch zu sein. Man kann in seinem Urtheile ganz bona fide nach seiner Ueberzeugung sprechen und dennoch unter dem Eindrucke der guten Eigenschaften derjenigen Instrumente stehen, mit denen man zu arbeiten gewohnt ist, welche Vorzüge bei fremden Instrumenten selbst bei sorgfältigster Prüfung nicht sogleich hervortreten. Ich habe dieses an Anderen erfahren und werde selber diesen Fehler nicht vermeiden können. Mir scheint aber, als wenn manche Firmen, welche in einer Reihenfolge neben Hartnack, Zeiss u. A. genannt werden, diesen Platz noch nicht verdienen. Die billigeren Preise derselben sind keine Concessionen von Seiten der Inhaber, sondern stehen meist in richtigem Verhältnisse zum Werthe ihrer Fabrikate, bei denen noch nicht die grösste Leistungsfähigkeit erzielt worden ist und welche noch keiner so strengen Controlle auf Correctheit der Ausführung unterliegen, welche jede Linse mit dem geringsten Fehler ausschliesst. Am meisten tritt der Unterschied bei vergleichender Prüfung der stärkeren und stärksten Objective hervor. Deshalb, glaube ich, hätten die auf der Höhe der Kunst stehenden Optiker hier mehr besondere Anerkennung verdient.

Das Werk zerfällt in folgende Abtheilungen: Allgemeine optische Grundsätze. Optische Kraft des menschlichen Auges. Das

zusammengesetzte Miskroskop. Das optische Vermögen des Mikroskopes. Das Zeichnen mikroskopischer Objecte. Die Mikroskope der Gegenwart. Gebrauch des Mikroskopes. Anhang: Verzeichniss mikroskopischer Reagentien und Angabe ihrer Herstellungsweise und ihrer speciellen Verwendung.

Dasselbe bietet auf reichlich 20 Druckbogen für den geringen Preis von 6 ℳ mit Berücksichtigung der neuesten Erfindungen und Verbesserungen an Instrumenten und Hülfsapparaten ein so vollständiges Bild des heutigen Mikroskopes, als dieses selbst die grösseren, schon älteren Werke nicht vermögen. Von den kleineren Werken, von denen manche nur Sammelwerke genannt werden können, unterscheidet es sich wesentlich durch die überall hervortretende, eigene Erfahrung des Verfassers, welche den Angaben besondern Werth verleihet. Der Anhang beschreibt die Verwendung und Bereitung, soweit dieselbe vermittelt werden konnte, oder sonst die Bezugsquelle praktisch bewährter, mikroskopischer Reagentien. Die Erfahrung des Verfassers, welcher auch einen „Leitfaden zur Anfertigung mikroskopischer Dauerpräparate" geschrieben hat, wird jedem Mikroskopiker willkommen sein und manchen derselben eigener, zeitraubender Versuche in dieser Richtung überheben.

Jena, November 1883. Dr. *C. Gänge.*

Lehrbuch der anorganischen reinen und technischen Chemie auf Grundlage der neuesten Forschungen und der Fortschritte der Technik wesentlich für Studirende auf Universitäten und technischen Lehranstalten, sowie zum Selbststudium für Techniker u. a. von Dr. Ludwig Wenghöffer. 1. Abth. Stuttgart, Verlag von Konrad Wittwer. 1883.

Von Dr. L. Wenghöffer, dessen kurzes Lehrbuch der Chemie der Kohlenstoffverbindungen schon früher (dies Archiv 219, 474) besprochen wurde, liegt nunmehr ein Lehrbuch der technischen Chemie vor, welches jedoch in der Hinsicht sich von vielen Lehrbüchern gleicher Art unterscheidet, dass es nicht bereits ein tüchtiges chemisches Wissen von seinen Lesern voraussetzt, sondern dass es dieselben gleichzeitig mit der Einführung in das Gebiet der Technik auch bekannt macht mit den allgemeinen Lehren der anorganischen und reinen Chemie.

Diese erste Abtheilung umfasst die Nichtmetalle, indem der Verfasser der alten, nicht besonders wissenschaftlichen Eintheilung der Elemente in Metalle und Nichtmetalle treu geblieben ist, da sie „praktisch bequem und bislang noch kein rationelleres Eintheilungsprinzip zur abschliessenden Ausbildung gelangt" sei. Nachdem in einer knapp gehaltenen Einleitung die zum Verständniss des Werkes unbedingt nöthigen Auseinandersetzungen über chemische Elemente, Verbindungen, Affinität, Gesetz der constanten und multiplen Proportionen, Werthigkeit u. s. w. u. s. w. gegeben sind, wendet sich dasselbe dem speciellen Theile zu. In diesem werden zunächst Wasserstoff und Sauerstoff und ihre Verbindung mit Wasser besprochen, sodann Chlor, Brom, Jod, Fluor, und die Verbindungen der Halogene unter einander. Es folgen Schwefel, Selen, Tellur, Stickstoff, Phosphor, Arsen und Antimon mit ihren resp. Halogenverbindungen; Vanadium, Niobium und Tantal werden kurz erwähnt. Hieran reihen sich die Elemente der Kohlenstoffgruppe: C und Si mit ihren Halogenverbindungen. Titan, Zirkonium und Thorium, welche ihnen in mancher Hinsicht sehr nahe stehen, aber andererseits einen mehr metallischen Charakter auch darin zeigen, dass sie keine Wasserstoffverbindungen geben, werden cursorisch behandelt. Nachdem dann noch das unter den Nichtmetallen ziemlich isolirt stehende Bor seine Erledigung und eine

kurze Erörterung über die chemische Constitution der Körper Platz gefunden hat, geht der Verfasser zu den Sauerstoffverbindungen der Metalloide über, wobei die obige Reihenfolge eingehalten wird.

In der Behandlung des Stoffes, die klar und geschickt ausgeführt und bei den Produkten der Grossindustrie durch werthvolle Angaben der Praxis erläutert ist, folgt Verf. der Anordnung, dass er zuerst die Eigenschaften (und resp. Anwendung bei Produkten), dann das Vorkommen und zuletzt die Darstellung angiebt.

Geseke. Dr. *Carl Jehn.*

Heilquellen-Analysen für normale Verhältnisse und zur Mineralwasser-Fabrikation, berechnet von Dr. Fr. Raspe. Lieferung 11—15. Dresden, W. Berendt.

Mit gleicher Sorgfalt, wie die bisherigen Lieferungen sie erwiesen, ist auch die Fortsetzung des nunmehr bald vollendeten Werkes bearbeitet worden. Selbst sehr selten gebräuchliche Heilquellen findet man vertreten, sowie von den bekannteren Bädern die verschiedenen Quellen in grösster Vollständigkeit, so Parad in Ungarn mit 4 Quellen, Pausa in Sachsen mit 2, Paterno in Sicilien mit 3, aber auch Patradschik in Griechenland, Pattentof in Lievland, Pietrapola in Corsica. Die alphabetische Reihenfolge schliesst jetzt bei Heft 16 mit Roisdorf in der Rheinprovinz. Jede Lieferung zeigt dieselbe Vollständigkeit und den gleichen Fleiss; beide empfehlen das mühevolle Werk Allen, die sich für Bäderanalysen interessiren. *E. Reichardt.*

Schmidlin's illustrirte populäre Botanik, neu bearbeitet von Zimmermann.

In den vorliegenden beiden Lieferungen (5 u. 6) werden folgende Kapitel behandelt: Die pflanzlichen Lebenserscheinungen und Lebensbedingungen (Schluss), die Pflanzenkrankheiten, Entstehung der Pflanzenformen, die Pflanzenwelt in den früheren Perioden unseres Erdkörpers, Pflanzengeographie und die Pflanzenwelt in ihren mannigfachen Beziehungen zum Menschen.

Auch in diesen beiden wissenschaftlich bearbeiteten Lieferungen ist es dem Verfasser gelungen, populär und leicht verständlich zu bleiben.

Jena. *M. Schulze.*

Druckfehlerberichtigung. pag. 820 Zeile 3 von oben ihnen statt Ihnen, p. 821 Z. 1 v. o. entstünden statt entstanden, Z. 9 v. o. diese st. dies, Z. 14 v. o. nun st. nur, Z. 17 v. unten ist „einiger" zu streichen, Z. 3 v. u. gröber st. grösser, p. 823 Z. 8 v. u. treten st. traten, p. 824 Z. 5 v. o. Alph. st. alph., Z. 3 v. u. Pyeentagar statt Pyantagar, p. 825 Z. 5 v. o. Wooh statt Wook, Z. 11 v. u. Jerli statt Terli, p. 826 Z. 14 v. o. Drusen st. Drüsen, p. 827 Z. 19 v. u. Vogl st. Vgl., Z. 16 v. u. l. c. st. l. s., Z. 15 v. u. muss das Komma fehlen, p. 829 Z. 10 v. u. die statt diese, Z. 6 v. u. Möller'sche statt Möllers'sche, Z. 4 v. u. Westw. st. Westn., Z. 3 v. u. Sodomsäpfel st. Sodosmäpfel, p. 831 Z. 11 v. o. mehrfächrigen statt mehrjährigen, Z. 13 v. o. Vogl. statt Vgl., p. 832 Z. 11 v. o. kirschgross st. kirschroth, p. 833 Z. 4 v. u. Landgallus statt Lundgallus, Z. 4 v. u. ist „weisse Gellen" zu streichen, p. 836 Z. 10 v. o. ist vor „cf." zu setzen (, Z. 19 v. o. Mayr st. er, Z. 22 v. o. ist „ebenfalls" zu streichen, Z. 7 v. u. Insekt st. Inhalt, p. 837 Z. 5 v. o. Mm. st. Mg., p. 838 Z. 10 v. o. ist zwischen (und „nach" „letzterer" einzuschieben, p. 839 Z. 5 v. u. coriaria st. corsaria, p. 882 Z. 11 v. o. Hautschicht statt Hauptschicht, p. 883 Z. 2 v. o. platt st. glatt, p. 885 Z. 6 v. o. Mikrom. st. mm., Z. 13 v. u. ablagen st. ablegen, p. 890 Z. 18 v. u. Amterix st. Anterio, Z. 11 v. u. dioica st. divica, p. 891 Z. 12 v. o. Cecidomyia st. Coridomysa, Z. 13 v. o. articulata st. asticulata, Z. 7 v. u. glattrandig st. plattrandig, p. 892 Z. 4 v. u. galten st. gelten, p. 895 Z. 1 v. u. Pemphigiden st. Pemphiziden.

Verzeichniss

über Band 221 des Archivs der Pharmie (dritte Reihe Band 21).

Jahrgang 1883.

I. Sachverzeichniss.

A.

C.

D.

H.

I.

K.

N.

O.

P.

Q.

R.

S.

T.

U.

V.

Z.

II. Bücherschau.

III. Autoren-Register.

A.

B.

C.

D.

J.

K.

T.

U.

V.

W.

Y.

Z.

Halle a. S., Buchdruckerei des Waisenhauses.

Halle (Saale), Buchdruckerei des Waisenhauses.





